

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 29 日 (29.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/066158 A1

(51) 国際特許分類⁷: B01J 31/08, 31/10, 32/00, C08F 26/02,
C07C 33/26, 29/48, C07B 53/00 // 61/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/01416

(22) 国際出願日: 2002 年 2 月 19 日 (19.02.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-46212 2001 年 2 月 22 日 (22.02.2001) JP
特願 2001-332727
2001 年 10 月 30 日 (30.10.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 和光
純薬工業株式会社 (WAKO PURE CHEMICAL IN-
DUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒540-8605 大阪府 大阪
市中央区 道修町三丁目 1-2 Osaka (JP). 小林 修
(KOBAYASHI, Shu) [JP/JP]; 〒101-0064 東京都 千代田
区 猿楽町 1-6-6-7 0 2 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 睦
(SATO, Mutsumi) [JP/JP]; 〒350-1101 埼玉県 川
越市 大字の場 1 6 3 3 Saitama (JP). 岡本 訓明

(OKAMOTO, Kuniaki) [JP/JP]; 〒350-1101 埼玉 県
川越市 大字の場 1 6 3 3 Saitama (JP). 大野 桂二
(OONO, Keiji) [JP/JP]; 〒350-1101 埼玉県 川越市 大
字の場 1 6 3 3 Saitama (JP). 佐野 淳典 (SANO, At-
sunori) [JP/JP]; 〒350-1101 埼玉県 川越市 大字の場
1 6 3 3 Saitama (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OSMIUM TETRAOXIDE CARRIED ON POLYMER HAVING ION-EXCHANGE GROUP

(54) 発明の名称: イオン交換基を有するポリマー担持四酸化オスミウム

(57) Abstract: (1) Osmium tetroxide carried on a polyolefin having an ion-exchange group such as a primary amino group, -NHR, -NRR', -NR'R"* (wherein R, R' and R" independently represent each alkyl, aryl or aralkyl) or sulfonate group bonded thereto; supports for carrying osmium tetroxide which contain a polyolefin having the above-described ion-exchange group bonded thereto; and oxidation catalysts comprising osmium tetroxide carried on such a support; (2) a process for producing a carried osmium tetroxide by bringing such a support with osmium tetroxide; (3) a method of storing osmium tetroxide by carrying osmium tetroxide on such a support; and (4) a process for producing a diol compound by treating an olefin with an oxidation catalyst comprising the carried osmium tetroxide as described above. According to the above method, an osmium-carrying compound which can be easily handled, has an excellent solvent resistance and suffers from no decrease in the catalytic activity even after repeated use can be industrially produced.

[続葉有]



(57) 要約:

①イオン交換基である、第1級アミノ基、 $-NHR$ 、 $-NRR$ 、 $-NRR'R''$ （但し、 R 、 R' 及び R'' は夫々独立にアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）又はスルホン酸基を含む基が結合しているポリオレフィンに担持された四酸化オスミウム、上記イオン交換基を含む基が結合しているポリオレフィンを含んで成る四酸化オスミウム担持用担体及び該担体に担持された四酸化オスミウムから成る酸化触媒、②上記担体と四酸化オスミウムとを接触させる担持四酸化オスミウムの製造方法、③四酸化オスミウムを上記担体に担持させる四酸化オスミウムの保存方法、及び④上記担持四酸化オスミウムから成る酸化触媒をオレフィンに作用させるジオール化合物の製造方法を開示する。本発明の方法によれば、取り扱いが容易であり且つ耐溶剤性に優れ、繰り返しの使用によっても触媒活性が低下しない四酸化オスミウム担持化合物を工業的に製造することができる。

明細書

イオン交換基を有するポリマー担持四酸化オスミウム

技術分野

- 5 本発明は、繰り返し使用してもその触媒活性が低下しない、イオン交換基を有するポリマー担持四酸化オスミウムに関する。

技術背景

- 10 四酸化オスミウムはオレフィンのジオール化（ジヒドロキシル化）反応の優れた触媒であるが、毒性が高く、昇華性があり、高価なため工業的には殆ど利用されていない。

- これらの問題を解決するために、ピリジン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、シンコナアルカロイド誘導体等を高分子化し、四酸化オスミウムを担持させる方法が報告されている(Bolm, C.; Gerlach, A. Eur. J. Org. Chem, 1998, 21 等)が、何れも担持力が不十分なためリサイクルさせて使用できる回数が少なく、また高分子自体の合成も容易ではなく、実用的ではなかった。

- また、ポリビニルピリジン誘導体、ポリ(N-ビニルカルバゾール)或いはn-プロピレン残基を介して $\text{Si}(\text{OR})_3$ -単位と結合している、第一級、第二級及び／又は第三級アミノ基を有するポリマーの誘導体等に四酸化オスミウムを担持させて得られる触媒も報告されている(特表平 4-505884号)が、前記二つの誘導体に担持させた触媒は上記した如き担持方法と理由と同様の理由により実用的ではなく、また $\text{Si}(\text{OR})_3$ -単位を有するポリマーを担体とする触媒に於いては、担持される四酸化オスミウムの量が
25 少ないだけでなく、その使用に際して担体から四酸化オスミウム自体が反応系に多量に漏れ易いため回収率が低く、繰り返しの使用が出来ない

ため、該触媒を実用化するには至らなかった。

そこで、ポリスチレン等の市販のオレフィン系高分子化合物を用いて四酸化オスミウムをマイクロカプセル化することによって、取り扱いが容易であり且つ繰り返しの使用がある程度可能な触媒が考え出された。

- 5 しかしながら、この様なマイクロカプセル化四酸化オスミウムは煩雑なマイクロカプセル化操作を要し、ポリマーへの四酸化オスミウムの担持効率を高くすることが難しいという問題があった。

- そのため、取り扱いが容易であり且つ耐溶剤性に優れ、繰り返しの使用によってもその触媒活性が低下しない四酸化オスミウム担持化合物を
10 より工業的に製造する方法の開発が望まれていた。

発明の開示

- 本発明は、上記した如き状況に鑑みなされたものであり、より工業的に製造し得、取り扱いが容易であり、耐溶剤性に優れ、且つ繰り返しの
15 使用によってもその触媒活性が低下しない四酸化オスミウム担持化合物を提供することを課題とする。

- 本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、第1級アミノ基又は $-NHR$ (R はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)で表される基を含有する基が結合したポリオレフィン等のポリ
20 マーに、有機溶媒中において容易な操作で担持させた四酸化オスミウムは、取り扱いが容易であり且つ耐溶剤性に優れ従来用いられていたマイクロカプセル化四酸化オスミウムに比べ四酸化オスミウムの担持量が多く、且つ繰り返しの使用によってもその触媒活性が低下し難いことを見出した。そして、また、本発明者等は、更に研究を重ねた結果、 $-NR$
25 R' 、 $-NRR'R''$ (但し、 R 、 R' 及び R'' は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)又はスルホン酸基を含有する基が

結合したポリオレフィン等のポリマーに四酸化オスミウムを各種溶媒中、特に水性溶媒中で担持させることにより、上記第1級アミノ基又は-NHRで表される基を含有する基が結合した、ポリオレフィン等のポリマーに担持させた四酸化オスミウムと同等な触媒活性を有するものが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、イオン交換基である、第1級アミノ基、-NHR、-NRR'、-NRR'R"⁺（但し、R、R'及びR"は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）又はスルホン酸基を含有する基が結合している、ポリオレフィンに担持された四酸化オスミウム、第1級アミノ基、-NHR、-NRR'、-NRR'R"⁺（R、R'及びR"は前記と同じ。）又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンを含んで成る四酸化オスミウム担持用担体及びこれら担体に担持された四酸化オスミウムから成る酸化触媒の発明である。

また、本発明は、上記担体と四酸化オスミウムとを接触させることを特徴とする、担体に担持された四酸化オスミウムの製造方法、及び四酸化オスミウムを上記担体に担持させることを特徴とする四酸化オスミウムの保存方法の発明である。

更にまた、本発明は、上記担体に担持された四酸化オスミウムから成る酸化触媒をオレフィンに作用させることを特徴とするジオール化合物の製造方法の発明である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の四酸化オスミウム担持用担体を構成する、イオン交換基を含む基を有するポリオレフィンとしては、芳香族オレフィン系繰返し単位及び／又は脂肪族オレフィン系繰返し単位を含んで成るものが挙げられ、これらは例えば分子内にエーテル結合、エステル結合又はアミド

結合を含んでいてもよい炭化水素基或いは結合手で架橋されていてもよい。該架橋型ポリオレフィン は未架橋型のものより四酸化オスミウム担持用担体として好ましい。

イオン交換基としては、第1級アミノ基、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ 、 $-N$
5 $RR'R''^+$ （但し、 R 、 R' 及び R'' は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）及びスルホン酸基が挙げられる。

第1級アミノ基は $-NH_2$ で示されるものである。

尚、以下本明細書中に於いて、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ 及び $-NRR'R''^+$
10 級アミノ基及び本発明に係る第4級アンモニウム基と略記することがある。

スルホン酸基は、 $-SO_3H$ で示されるものであり、これは例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属と塩を形成していてもよい。

15 R 、 R' 及び R'' で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状、環状の何れでもよく、通常炭素数1～6、好ましくは1～4のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 sec -ペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、
20 $tert$ -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらアルキル基は、例えば水酸基、カルボキシ基或いはそれらのアルカリ金属塩（例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等）等の
25 置換基を通常1～3個、好ましくは1個有していてもよい。

R 、 R' 及び R'' で表されるアリール基としては、通常炭素数6～14、

好ましくは炭素数 6 ~ 10、より好ましくは炭素数 6 のものが挙げられ、
具体的には、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、
ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

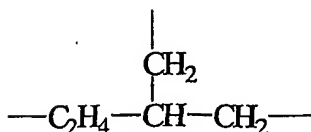
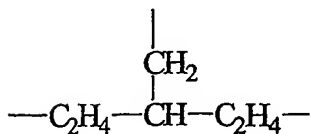
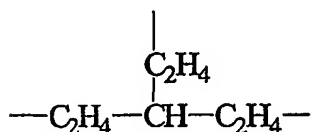
R、R'及びR"で表されるアラルキル基としては、通常炭素数 7 ~ 1
5 0 のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル
基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等が挙げられる。

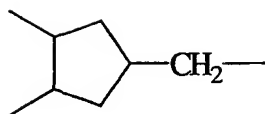
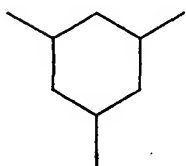
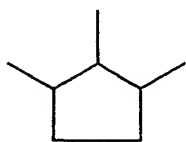
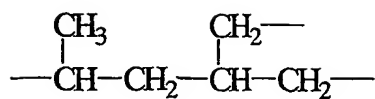
イオン交換基を含む基としては、第 1 級アミノ基、 $-NHR$ 、 $-NR$
R'、 $-NR R' R''$ (R、R'及びR"は前記と同じ。)又はスルホン酸基
を通常 1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 3 個、より好ましくは 1 個有する、分
10 子中にヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基が挙げられる。

上記した如き分子中にヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基の炭
化水素基としては、通常 2 ~ 6 価、好ましくは 2 ~ 4 価、より好ましく
は 2 価の、通常炭素数 1 ~ 20000 の低分子量乃至高分子量のものが
挙げられ、それら炭化水素基は、通常 1 ~ 10 個、好ましくは 1 ~ 3 個
15 の親水性を示す基を置換基として有していてもよい。

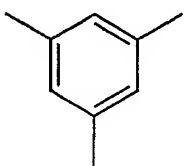
低分子量の炭化水素基としては、通常炭素数 1 ~ 1000 のものが挙
げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、
プロピレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチル
トリメチレン基、ペンタメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メ
20 チルテトラメチレン基、1,3-ジメチルトリメチレン基、2,2-ジメチルト
リメチレン基、2-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、1,4-ジメ
チルテトラメチレン基、2,3-ジメチルテトラメチレン基、1,2,3-トリメチ
ルトリメチレン基、1,2-ジエチルエチレン基、ヘプタメチレン基、1,5-
ジメチルペンタメチレン基、3-エチルペンタメチレン基、オクタメチレ
ン基、1,6-ジメチルヘキサメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン
25 基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、

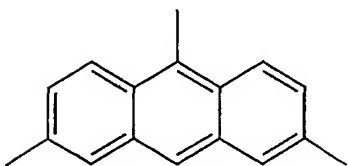
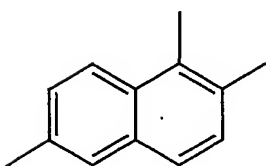
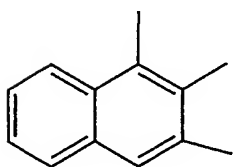
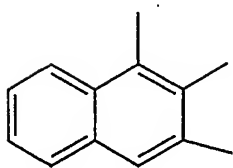
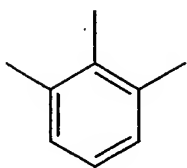
- シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロプロパン-1,2-ジメチレン基、シクロペンタン-1,3-ジメチレン基、シクロヘキサン-1,4-ジメチレン基、シクロヘキサン-1,4-ジエチレン基、シクロオクタン-1,5-ジメチレン等の直鎖状、分枝状或いは環状の通常炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 6、より好ましくは 1 ~ 4 のアルキレン基、例えばフェニレン基、ナフチレン基、アントラセンジイル基、フェナントラセンジイル基等の炭素数 6 ~ 14、好ましくは炭素数 6 のアリーレン基、上記アルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる例えば $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ 等の 2 価の炭化水素基、例えば上記アルキレン基の水素原子の 1 つが結合手に置換された基である例えばメタントリイル基、1,1,2-エタントリイル基、1,2,3-プロパントリイル基、1,2,4-ブタントリイル基、2-メチル-1,2,3-プロパントリイル基、1,3,5-ペンタントリイル基、



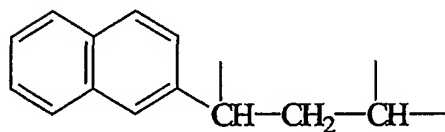
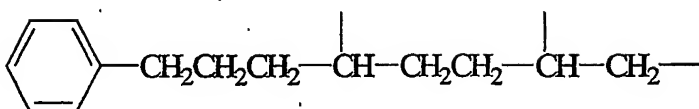
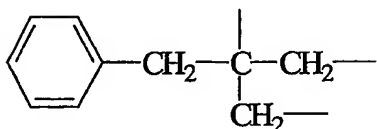
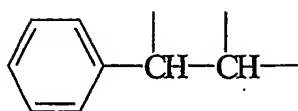


5 等のアルカントリイル基、例えば

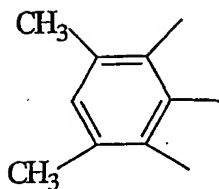
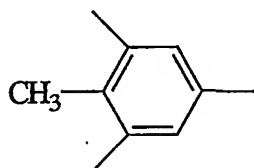


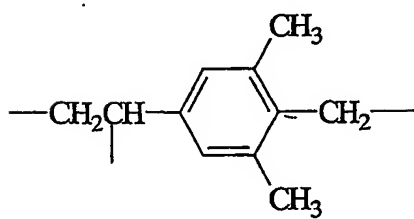
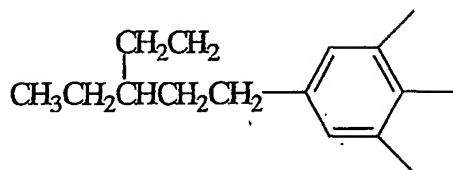
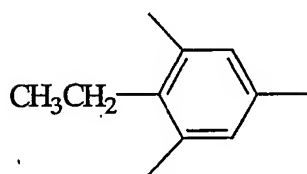
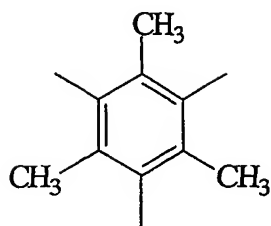


5 等のアレーントリイル基、例えば

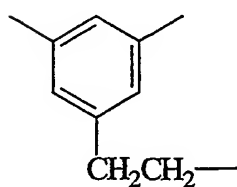
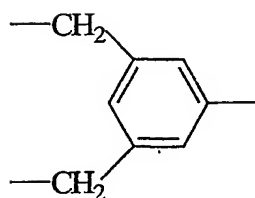
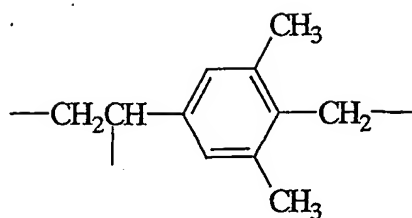


等のアリールアルカントリイル基、例えば

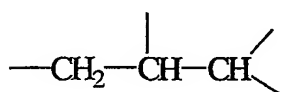




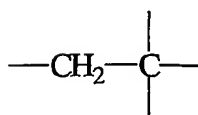
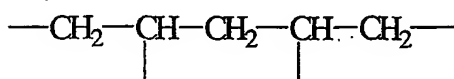
5 等のアルキルアレーントリイル基、例えば

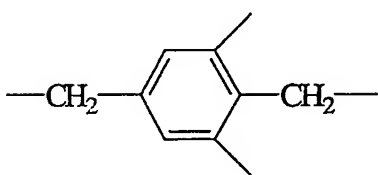
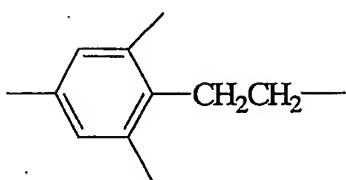
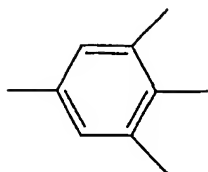


等のアリールアルカンの水素原子 3 つが結合手に置換した基等の 3 価の炭化水素基、例えば

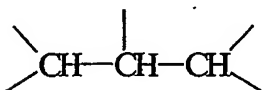


5

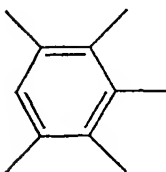
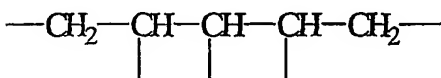


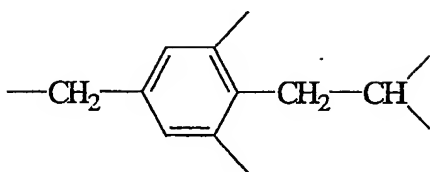
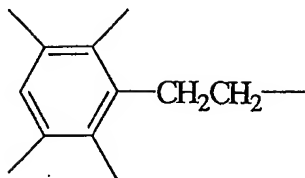


等の4価の炭化水素基、例えば

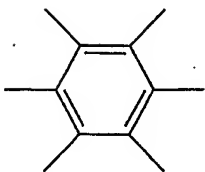
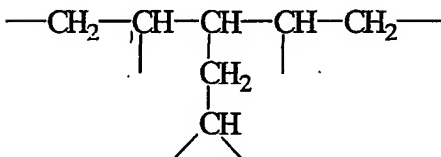
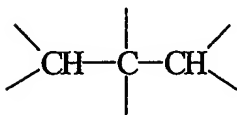


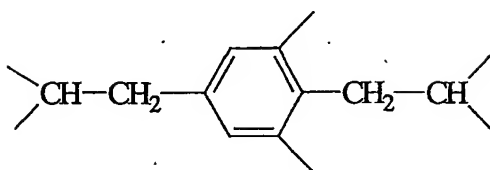
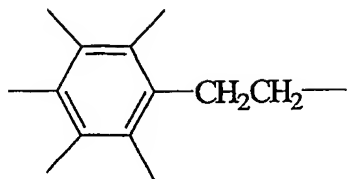
5





等の 5 価の炭化水素基、例えば





等の6価の炭化水素基等が挙げられる。

高分子量の炭化水素基の具体例としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく通常分子量1000～20000のものが挙げられ、具体的には、例えば上記低分子量の炭化水素基が適宜組み合わせるもの等が挙げられる。

分子中にヘテロ原子を含んでもよい炭化水素基が有してもよい置換基である親水性を示す基としては、具体的には、例えば水酸基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。

分子中に含まれていてもよいヘテロ原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が挙げられ、それらは分子中で例えば —NH— 、 —O— 、 —S— 、 $\text{—NHR}'''$ (R''' はアルキル基、アリール基又はアラ
ルキル基を表す。)、 —N= 、 —C(=O)—NH— 、 —S(=O)—N
 H— 、 —C(=O)— 、 —S(=O)— 等で示される基の形で存在する。

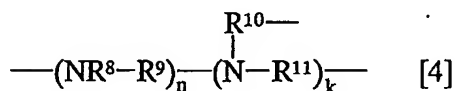
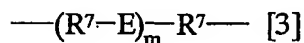
R''' で表されるアルキル基、アリール基及びアラ
ルキル基としては、本発明に係る第2級アミノ基、第3級アミノ基及び第4級アンモニウム基が有する R 、 R' 及び R'' で表されるアルキル基、アリール基及びアラ

ルキル基と同様のものが挙げられる。

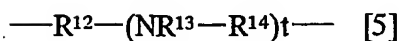
炭化水素基の分子中にヘテロ原子が含まれる場合のヘテロ原子の数は、低分子量炭化水素基中には通常 1 ～ 5、好ましくは 1 ～ 3 個であり、高分子量炭化水素基中には通常 1 ～ 500 個、好ましくは 1 ～ 300 個、

5 より好ましくは 1 ～ 20 個である。

分子中にヘテロ原子を含んでいる炭化水素基の具体例の中でも好ましいものとして、例えば下記一般式 [3]、[4]、[5] 又は [6] で示されるものが挙げられる。



10



(式中、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{14} は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、 R^8 及び R^{13} は夫々独立して水素原子、アルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表し、
15 R^{10} 、 R^{15} 及び R^{16} は夫々独立して結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、E は酸素原子又は硫黄原子を表し、L は ---C(=O)---NH--- 、 ---S(=O)---NH--- 、 ---C(=O)--- 又

は $-S(=O)-$ を表し、 m 及び t は夫々独立して自然数を表し、 n 及び k は夫々独立して 0 又は自然数を表す。但し n と k とが共に 0 である場合を除く。)

一般式 [3]、[4]、[5] 及び [6] に於いて、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、
 5 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} で表されるアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数 1～10、好ましくは 1～6 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、メチルメチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、
 10 ペンタメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、1-エチルテトラメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン
 15 基、シクロヘキシレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基等が挙げられる。

R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} で表されるアリーレン基としては、通常炭素数 6～14 のものが挙げられ、
 20 具体的には、例えばフェニレン基、ナフチレン基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基等が挙げられる。

R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} で表されるアラルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でもよく通常炭素数 7～10 のものが挙げられ、具体的には、例えば $-C_6H_4-CH_2-$ 、
 $-C_6H_4-C_2H_4-$ 、 $-C_6H_4-C_3H_6-$ 、 $-C_6H_4-C_4H_8-$ 、 $-C_6H_4-CH(CH_3)-$ 、
 25 $-C_6H_4-CH_2CH(CH_3)-$ 等が挙げられる。

R^8 及び R^{13} 表されるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも

或いは環状でもよく、通常炭素数 1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 6、より好ましくは 1 ～ 4 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられる。

R^8 及び R^{1-3} で表されるアリール基としては、通常炭素数 6 ～ 14 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられる。

R^8 及び R^{1-3} で表されるアラルキル基としては、通常炭素数 7 ～ 10 のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等が挙げられる。

E は酸素原子又は硫黄原子を表し、好ましくは酸素原子を表す。

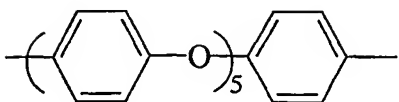
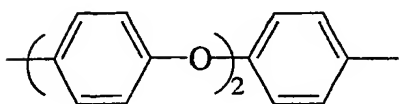
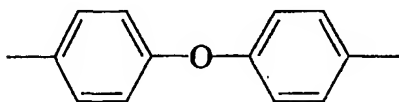
m で表される自然数は、通常 1 ～ 500、好ましくは 1 ～ 300、より好ましくは 1 ～ 20 である。

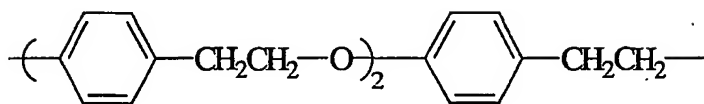
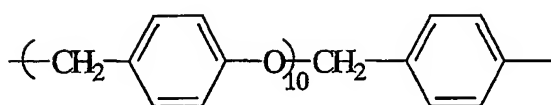
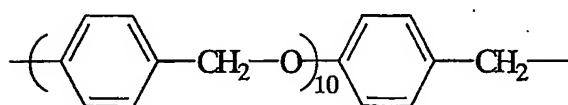
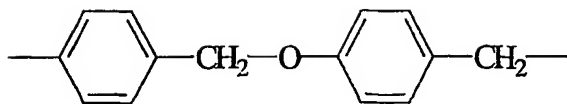
n、k 及び t で表される自然数は、通常 1 ～ 100、好ましくは 1 ～ 50、より好ましくは 1 ～ 20 である。

一般式 [3] で示される基の具体例としては、例えば $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_5-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_6-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_7-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_8-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_9-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_{10}-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_{15}-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_{20}-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_{30}-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_{50}-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_{75}-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2-\text{O})_{100}-\text{CH}_2-$ 、

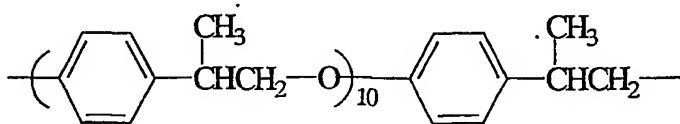
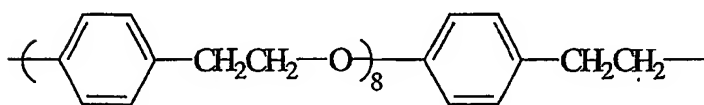
- $-(CH_2-O)_{200}-CH_2-$ 、 $-(CH_2-O)_{300}-CH_2-$ 、 $-(CH_2-O)_{400}-CH_2-$ 、 $-(CH_2-O)_{500}-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_2-CH_2CH_2-$ 、
 $(CH_2CH_2-O)_3-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_4-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_5-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_6-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_7-CH_2CH_2-$ 、
5 $-(CH_2CH_2-O)_8-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_9-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_{10}-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_{15}-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_{30}-CH_2CH_2-$ 、
 $-(CH_2CH_2-O)_{50}-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_{100}-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_{200}-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_{300}-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2-O)_{400}-CH_2CH_2-$ 、
 $-(CH_2CH_2-O)_{500}-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-O-$
10 $CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_2-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_3-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_4-CH_2CH_2CH_2-$ 、
 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_5-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_6-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_7-CH_2CH_2CH_2-$ 、
 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_8-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_9-CH_2CH_2CH_2-$ 、
15 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{10}-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{15}-CH_2CH_2CH_2-$ 、
 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{30}-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{50}-CH_2CH_2CH_2-$ 、
 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{100}-CH_2CH_2CH_2-$ 、
 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{200}-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{300}-CH_2CH_2CH_2-$ 、
 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{400}-CH_2CH_2CH_2-$ 、
20 $-(CH_2CH_2CH_2-O)_{500}-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-CH(CH_3)-CH_2-$ 、
 $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_3-CH(CH_3)-CH_2-$ 、
 $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_4-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_5-CH(CH_3)-CH_2-$ 、
 $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_6-CH(CH_3)-CH_2-$ 、
 $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_7-CH(CH_3)-CH_2-$ 、
25 $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_8-CH(CH_3)-CH_2-$ 、
 $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_9-CH(CH_3)-CH_2-$ 、
 $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_{10}-CH(CH_3)-CH_2-$ 、
 $-[CH(CH_3)-CH_2-O]_{15}-CH(CH_3)-CH_2-$ 、

- $-\text{[CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O]}_{30}\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$, $-\text{[CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O]}_{50}\text{-}$
 $\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$, $-\text{[CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O]}_{100}\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$, $-\text{[CH(CH}_3\text{)-}$
 $\text{CH}_2\text{-O]}_{200}\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$, $-\text{[CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O]}_{300}\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$,
 $-\text{[CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O]}_{400}\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$, $-\text{[CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O]}_{500}\text{-}$
 5 $\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$
 $\text{O]}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-}$
 $\text{CH(CH}_3\text{)-O]}_4\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_5\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$,
 $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_6\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_7\text{-CH}_2\text{-}$
 $\text{CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_8\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}$
 10 $_9\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_{10}\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-}$
 $\text{CH(CH}_3\text{)-O]}_{15}\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_{30}\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$,
 $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_{50}\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_{100}\text{-CH}_2\text{-}$
 $\text{CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_{200}\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$
 $\text{O]}_{300}\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_{400}\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$,
 15 $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O]}_{500}\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$,





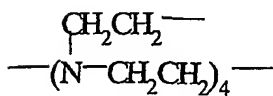
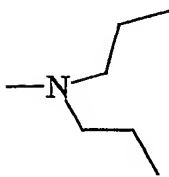
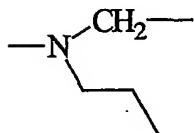
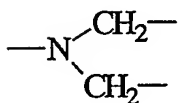
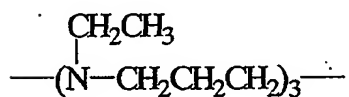
5

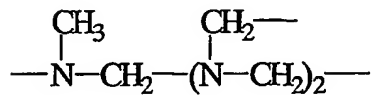
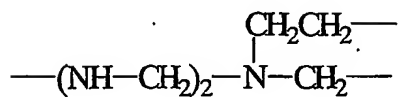
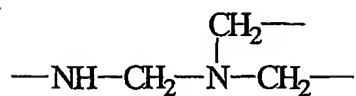
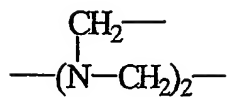


等が挙げられ、中でも一般式〔3〕のR⁷がエチレン基であるものが好ましい。

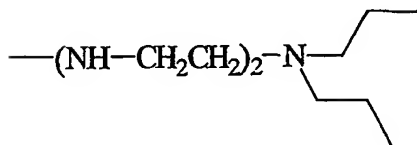
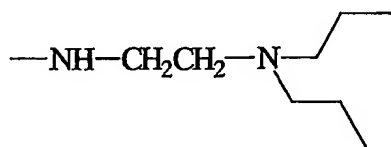
一般式〔4〕で示される基の具体例としては、例えば-NH-CH₂-、-

$(\text{NH}-\text{CH}_2)_2$ -, $-(\text{NH}-\text{CH}_2)_3$ -, $-(\text{NH}-\text{CH}_2)_4$ -, $-(\text{NH}-\text{CH}_2)_5$ -, $-(\text{NH}-\text{CH}_2)_6$ -, $-(\text{NH}-\text{CH}_2)_7$ -, $-(\text{NH}-\text{CH}_2)_8$ -, $-(\text{NH}-\text{CH}_2)_9$ -, $-(\text{NH}-\text{CH}_2)_{10}$ -,
 $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$ -, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2]_3$ -,
 $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2]_4$ -, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2]_5$ -, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2]$
 5 6 -, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2]_8$ -, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2]_{10}$ -,



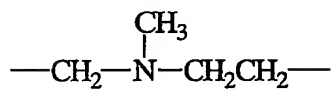
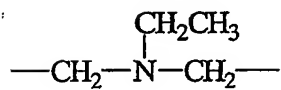
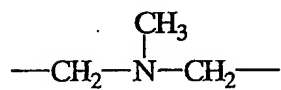
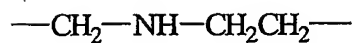


5

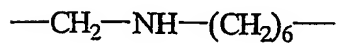
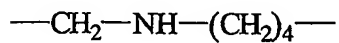
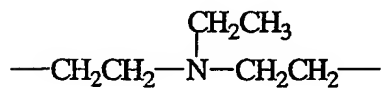
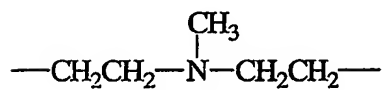


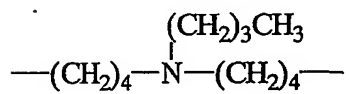
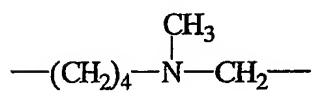
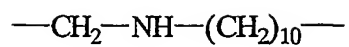
等が挙げられ、中でも一般式〔4〕の R^9 、 R^{10} 及び R^{11} がエチレン基であるものが好ましい。

一般式〔5〕で示される基の具体例としては、例えば

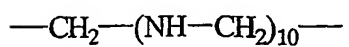
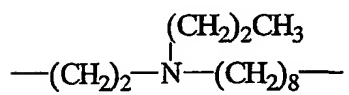


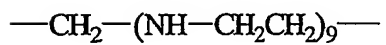
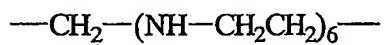
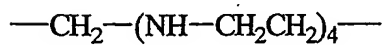
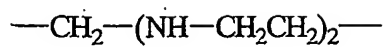
5



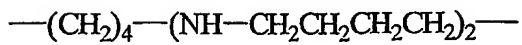


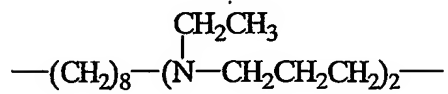
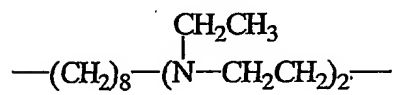
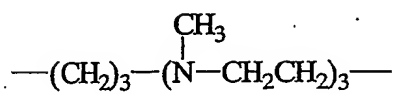
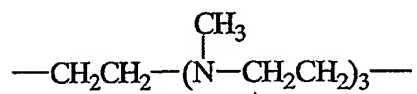
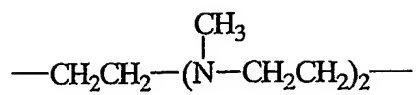
5



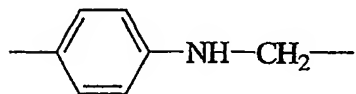
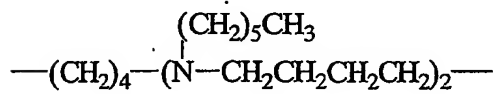
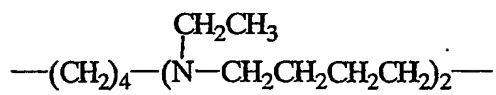


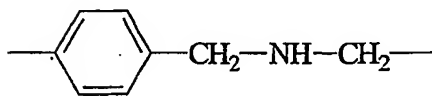
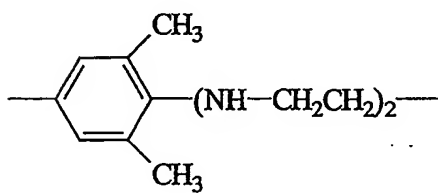
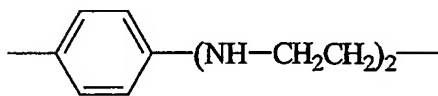
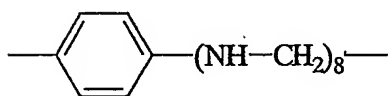
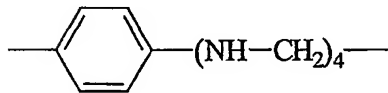
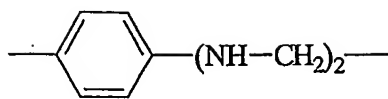
5

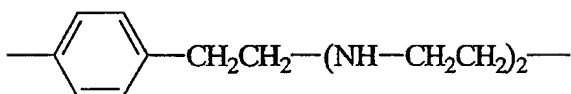
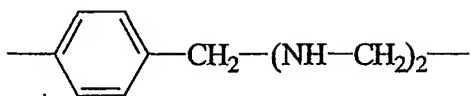




5

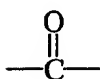




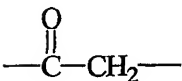
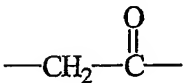
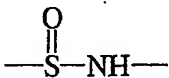
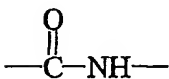
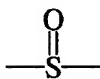


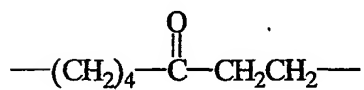
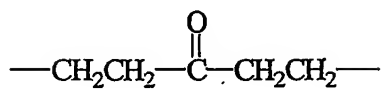
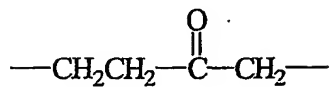
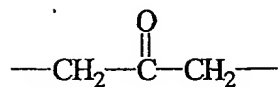
等が挙げられ、中でも一般式〔5〕の R^{1-3} が水素原子、 R^{1-4} がエチレン基であるものが好ましい。

一般式〔6〕で示される基の具体例としては、

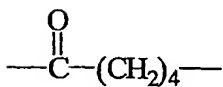
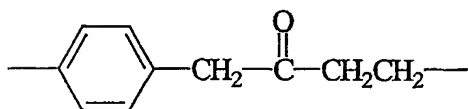
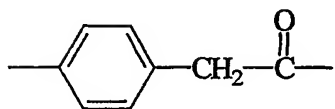
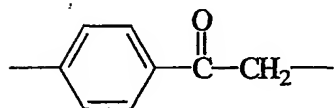


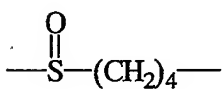
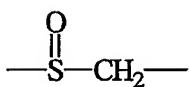
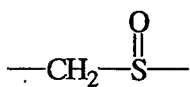
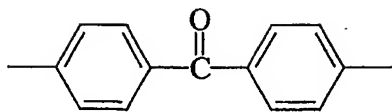
5



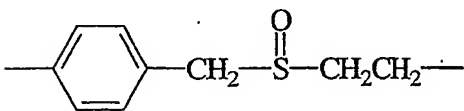
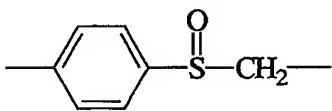
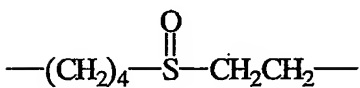


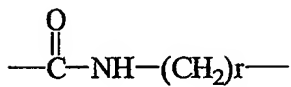
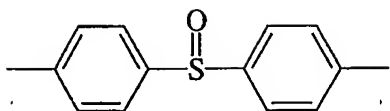
5



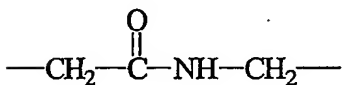
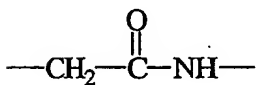


5

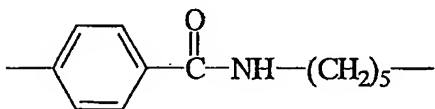
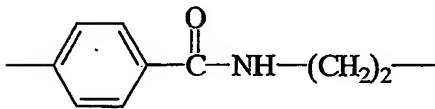
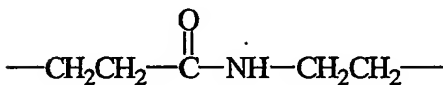


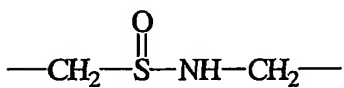
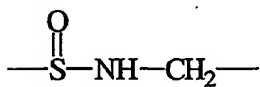
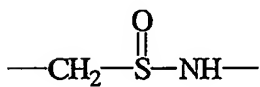
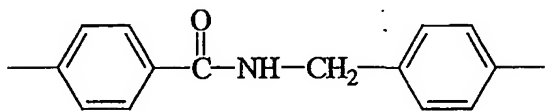
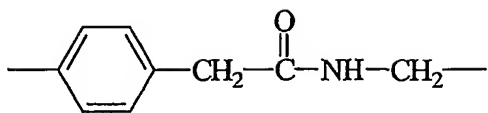


(但し、 r は 1 ~ 1 0 0 の自然数を表す。)

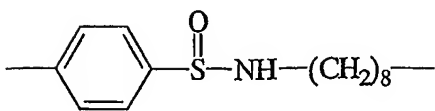
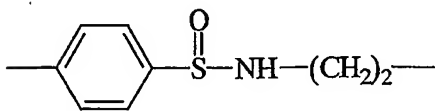
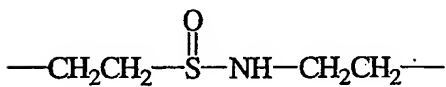


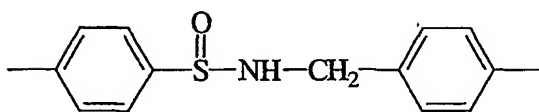
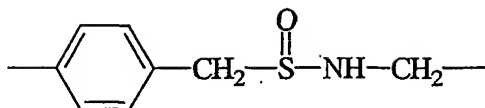
5





5





等が挙げられ、中でも一般式〔6〕の R^{1-5} が結合手又はフェニル基であるものが好ましい。

- 5 ポリオレフィンを架橋する、分子内にエーテル結合、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい2価の炭化水素基の2価の炭化水素基としては、例えばアルキレン基、アリーレン基、アルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる2価の炭化水素基等が挙げられる。

- 上記アルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数1～10、好ましくは1～8、より好ましくは1～6、
 10 更に好ましくは1～4のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1,3-ジメチルトリメチレン基、
 15 2,2-ジメチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、1,4-ジメチルテトラメチレン基、2,3-ジメチルテトラメチレン基、1,2,3-トリメチルトリメチレン基、1,2-ジエチルエチレン基、ヘプタメチレン基、1,5-ジメチルペンタメチレン基、3-エチルペンタメチレン基、オクタメチレン基、1,6-ジメチルヘキサメチレン基、
 20 ノナメチレン基、デカメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチ

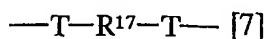
レン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロプロパン-1,2-ジメチレン基、シクロペンタン-1,3-ジメチレン基、シクロヘキサン-1,4-ジメチレン基、シクロヘキサン-1,4-ジエチレン基、シクロオクタン-1,5-ジメチレン等が挙げられる。

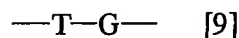
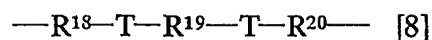
アリーレン基としては、通常炭素数 6 ~ 14、好ましくは炭素数 6 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニレン基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチレン基、アントラセンジイル基、フェナントラセンジイル基等が挙げられる。

10 アルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる 2 価の炭化水素基としては、通常炭素数 7 ~ 50、好ましくは 7 ~ 20、より好ましくは 7 ~ 14 のものが挙げられ、具体的には、例えば $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ 等が挙げられ、中でも好ましい具体例としては $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-$ が挙げられる。

分子内に含有していてもよいエーテル結合、エステル結合又はアミド結合の数は、上記 2 価の炭化水素基に通常 1 ~ 8 個、好ましくは 1 ~ 4 個、より好ましくは 2 個である。

20 上記した如き分子内にエステル結合、アミド結合或いはエーテル結合を有していてもよい 2 価の炭化水素基のうち好ましい例としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、フェニレン基及び下記一般式 [7]、[8] 及び [9] で示される基が挙げられる。





(式中、 $R^{17} \sim R^{20}$ は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる2価の炭化水素基を表し、Gは結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアルキレン基とアリーレン基とが適宜組み合わされてなる2価の炭化水素基を表し、Tはエステル結合、アミド結合又はエーテル結合を表す。)

一般式[7]及び[8]に於いて、 $R^{17} \sim R^{20}$ で表されるアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数1～10、好ましくは1～6、より好ましくは2～4のものが挙げられ、具体例としては、上記一般式[3]、[4]、[5]及び[6]に於ける R^7 、 $R^9 \sim R^{11}$ 、 R^{12} 及び $R^{14} \sim R^{16}$ で表されるアルキレン基と同様のものが挙げられる。

$R^{17} \sim R^{20}$ で表されるアリーレン基としては、通常炭素数6～14のものが挙げられ、具体例としては、上記一般式[3]、[4]、[5]及び[6]に於ける R^7 、 $R^9 \sim R^{11}$ 、 R^{12} 及び $R^{14} \sim R^{16}$ で表されるアリーレン基と同様のものが挙げられる。

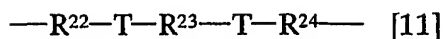
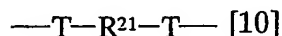
$R^{17} \sim R^{20}$ で表されるアルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる2価の炭化水素基としては、通常炭素数7～20、好ましくは7～14のものが挙げられ、具体例としては、上記 $R^{17} \sim R^{20}$ で表されるアルキレン基の具体例とアリーレン基の具体例とが適当に組み合わされてなる2価の炭化水素基が挙げられる。

一般式〔9〕に於いて、Gで示されるアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数1～10、好ましくは1～6のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、ペンタメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1,3-ジメチルトリメチレン基、2,2-ジメチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、1,4-ジメチルテトラメチレン基、2,3-ジメチルテトラメチレン基、1,2,3-トリメチルトリメチレン基、1,2-ジエチルエチレン基、ヘプタメチレン基、1,5-ジメチルペンタメチレン基、3-エチルペンタメチレン基、オクタメチレン基、1,6-ジメチルヘキサメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロプロパン-1,2-ジメチレン基、シクロペンタン-1,3-ジメチレン基、シクロヘキサン-1,4-ジメチレン基、シクロヘキサン-1,4-ジエチレン基、シクロオクタン-1,5-ジメチレン等が挙げられる。

Gで表されるアリーレン基としては、通常炭素数6～14のものが挙げられ、具体例としては、上記一般式〔3〕、〔4〕、〔5〕及び〔6〕に於ける R^7 、 $R^9 \sim R^{11}$ 、 R^{12} 及び $R^{14} \sim R^{16}$ で表されるアリーレン基と同様のものが挙げられる。

Gで表されるアルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる2価の炭化水素基としては、通常炭素数7～20、好ましくは7～14のものが挙げられ、具体例としては、上記Gで表されるアルキレン基の具体例とアリーレン基の具体例とが適当に組み合わされてなる2価の炭化水素基が挙げられる。

一般式 [7]、[8] 及び [9] で示される基のうち、下記一般式 [10]、[11] 及び [12] で示される基が好ましい例として挙げられる。



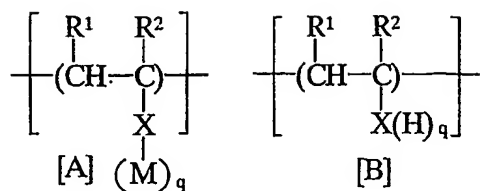
- 5 (式中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は夫々独立して炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基を表し、T はエステル結合、アミド結合又はエーテル結合を表し、J は結合手又は炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基を表す。)

- 一般式 [10] で示される基の特に好ましい具体例としては、例えば
 $\text{—COO—CH}_2\text{CH}_2\text{—OCO—}$ 、 $\text{—COO—(CH}_2)_4\text{—OCO—}$ 、 $\text{—COO—(CH}_2)_6\text{—OCO—}$ 、
 10 $\text{COOCH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{CH}_2\text{—OCO—}$ 、 $\text{—COO—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—}$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OCO—}$ 、 $\text{—CONH—CH}_2\text{—NHCO—}$ 等が挙げられる。

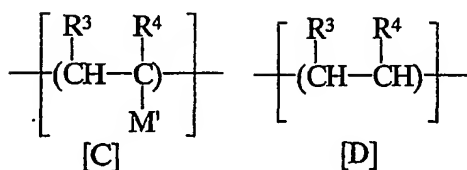
一般式 [11] で示される基の特に好ましい具体例としては、例えば
 $\text{—CH}_2\text{—CONH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NHCO—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—COO—}$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OCO—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 等が挙げられる。

- 15 一般式 [12] で示される基の好ましい具体例としては、例えば —COO— 、
 $\text{—COO—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CONH—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 等が挙げられる。

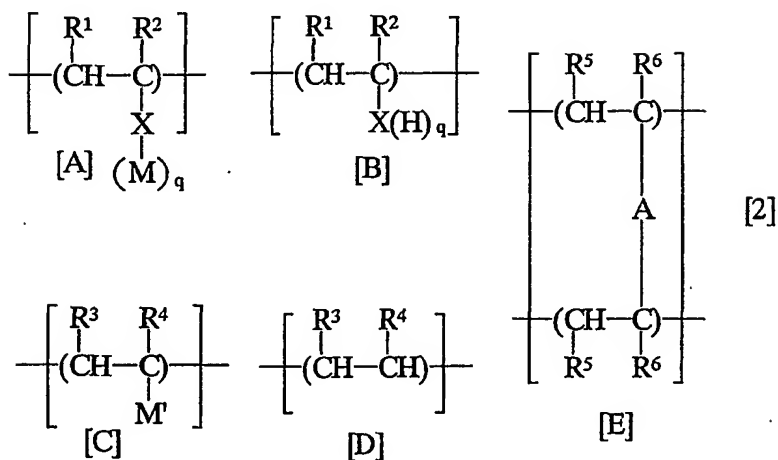
本発明の第 1 級アミノ基、 —NHR 、 $\text{—NRR}'$ 、 $\text{—NRR}'\text{R}''^+$ 、(但し、R、R' 及び R'' は前記と同じ。) 又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンとしては、例えば下記一般式 [1]



[1]



又はその架橋型である一般式 [2]



- (式中、 $R^1 \sim R^6$ は夫々独立して水素原子又はアルキル基を表し、 M 及び M' は夫々独立して第1級アミノ基、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ 、 $-NRR'R''$ {但し、 R 、 R' 及び R'' は前記と同じ}又はスルホン酸基を表し、
 5 X は親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～20000で2～6価の炭化水素基を表し、 q は通常1～5の整数を表し、 A は結合手又は分子内にエステル結合、アミド結合或いはエーテル結合を有していてもよいアルキレン基、アリーレン基又は前記

アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせる2価の炭化水素基を表し、一般式〔1〕に於ける〔A〕、〔B〕、〔C〕及び〔D〕、又は一般式〔2〕に於ける〔A〕、〔B〕、〔C〕、〔D〕及び〔E〕で示される構造単位は任意の数及び順序で結合していることを意味する。但し、〔A〕及び
5 /又は〔C〕を必ず含むものとする。)で示される繰り返し単位を有するポリオレフィンが挙げられる。

一般式〔1〕及び〔2〕に於いて、 $R^1 \sim R^6$ で表されるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数1～6、好ましくは1～4のものが挙げられ、具体的には、本発明に係る第
10 2級アミノ基、第3級アミノ基及び第4級アンモニウム基に於けるR、R'又はR"で表されるアルキル基と同様のものが挙げられる。

M及びM'で表される第1級アミノ基、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ 、 $-NRR'R''^+$ (但し、R、R'及びR"は前記と同じ。)及びスルホン酸基は、先に述べた各基と同じものが挙げられる。

15 qは、通常1～5、好ましくは1～3の整数、より好ましくは1である。

Xで表される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び/又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～20000で2～6価の炭化水素基に於いて、該
20 炭化水素基が有していてもよい親水性を示す置換基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられ、それらは通常1～10個、好ましくは1～3個炭化水素基に置換していてもよい。

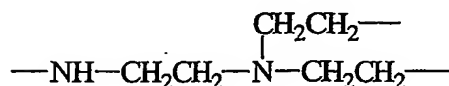
上記した如きXで表される炭化水素基の炭素数は通常1～20000の低分子量乃至高分子量のものが挙げられるが、そのうち低分子量もの
25 として好ましくは炭素数1～10、より好ましくは1～3のものが挙げられ、高分子量のものとして好ましくは1000～20000のものが

挙げられる。また、炭化水素の分子中にヘテロ原子が含まれる場合のヘテロ原子の数は、低分子量のものの場合には通常 1～5、好ましくは 1～3 であり、高分子量のものの場合には通常 1～500、好ましくは 1～300 である。

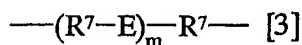
- 5 これら X で表される炭化水素基の具体例としては、先に例示した分子中にヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基のそれと同じものが挙げられる。

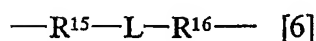
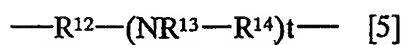
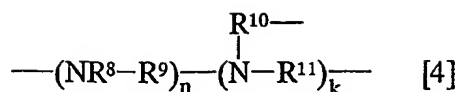
- 一般式 [2] に於ける A で表される、分子内にエステル結合、アミド結合或いはエーテル結合を有していてもよい、アルキレン基、アリーレン基又は前記アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせる 2 価の炭化水素基は、ポリオレフィンを架橋する分子内にエーテル結合、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい 2 価の炭化水素基として先に述べたものと同じものが挙げられる。
- 10

- 一般式 [1] 又は [2] で示される本発明に係るポリオレフィンの好ましいものとしては、例えば R^1 及び R^3 が水素原子であり、 R^2 及び R^4 が夫々独立して水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基であり、X が $-(CH_2-O)_m-CH_2-$ (但し、m は 1～100 の自然数である。)、フェニレン基又は
- 15



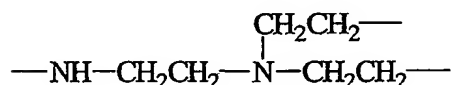
- であり、M 及び M' が第 1 級アミノ基であり、 $q = 1$ であるもの、例えば R^1 及び R^3 が水素原子であり、 R^2 及び R^4 が夫々独立して水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基であり、X がフェニレン基、下記一般式 [3]、[4]、[5] 又は [6]
- 20



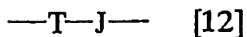
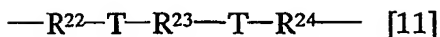
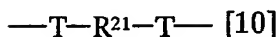


- (式中、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{14} は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、 R^8 及び R^{13} は水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R^{10} 、 R^{15} 及び R^{16} は結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、 E は酸素原子又は硫黄原子を表し、 L は ---C(=O)---NH--- 、 ---S(=O)---NH--- 、 ---CO--- 又は ---SO--- を表し、 m 及び t は自然数を表し、 n 及び k は夫々独立して 0 又は自然数を表す。但し n と k とが共に 0 である場合を除く。) で示されるものであり、 $q = 1$ であり、 M 及び M' がジアルキルアミノ基であるもの、例えば R^1 及び R^3 が水素原子であり、 R^2 及び R^4 が夫々独立して水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であり、 X がフェニレン基であり、 $q = 1$ であり、 M 及び M' がトリアルキルアミノ基であるもの、或いは例えば R^1 及び R^3 が水素原子であり、 R^2 及び R^4 が夫々独立して水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であり、 X がフェニレン基であり、 $q = 1$ であり、 M 及び M' が夫々独立してスルホン酸基又はスルホン酸ナトリウム基であるもの等が挙げられる。

また、一般式〔2〕で示される本発明に係るポリオレフィンの特に好ましいものとしては、例えば R^1 、 R^3 及び R^5 が水素原子であり、 R^2 、 R^4 及び R^6 が夫々独立して水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、Xが $-(CH_2-O)_m-CH_2-$ （但し、mは1～100の自然数である。）、フェニレン基又は



であり、M及びM'が第1級アミノ基又は炭素数1～4のアルキルアミノ基であり、q=1又は2であり、Aは炭素数1～8のアルキレン基、フェニレン基、下記一般式〔10〕、〔11〕、又は〔12〕



（式中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は炭素数2～4のアルキレン基を表し、Tはエステル結合、アミド結合又はエーテル結合を表し、Jは結合手又は炭素数1～4のアルキレン基を表す。）で示される基であるもの等が挙げられる。

一般式〔1〕に於いて、全ての繰返し単位数に対する〔A〕及び〔C〕で示される繰返し単位数の割合は、通常0.0099～100モル%、好ましくは0.0323～100モル%である（即ち、〔A〕及び〔C〕で示される構造単位数に対する〔B〕及び〔D〕で示される構造単位数

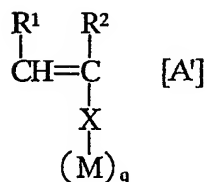
の割合が、通常 0 ～ 100 倍モル、好ましくは 0 ～ 30 倍モルということである。)

一般式 [2] に於いて、全ての繰返し単位数に対する [A] 及び [C] で示される繰返し単位数の割合は、通常 1 ～ 99.9 モル%、好ましくは 3 ～ 30 モル%である。

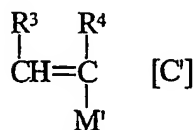
一般式 [2] に於いて、全ての繰返し単位数に対する [E] で示される繰返し単位の割合は、通常 0.1 ～ 40 モル%、好ましくは 0.1 ～ 20、より好ましくは 0.3 ～ 10 モル%、更に好ましくは 0.1 ～ 5 モル%、特に好ましくは 0.3 ～ 3 モル%である。

- 10 本発明の四酸化オスミウム担持用担体である第 1 級アミノ基、 $-NH R$ 、 $-N R R'$ 、 $-N R R' R''$ (但し、 R 、 R' 及び R'' は前記と同じ。) 又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンを製造するには、例えば分子内に重合性二重結合と、第 1 級アミノ基、 $-NH R$ 、 $-N R R'$ 、 $-N R R' R''$ (R 、 R' 及び R'' は前記と同じ。) 又はスルホン酸基とを有するモノマーを重合させるか、或いは前記モノマーと、分子内に重合性二重結合を有し且つアミノ基と反応性を有する基を含有しないモノマーとを重合させればよい。

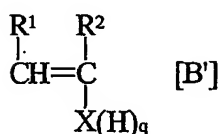
即ち、一般式 [1] に於ける繰返し単位 [A] を誘導するモノマー [A']



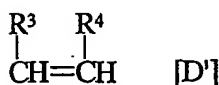
- 20 (式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 M 及び q は前記と同じ。) 及び/又は [C] を誘導するモノマー [C']



(式中、 R^3 、 R^4 及び M' は前記と同じ。) を重合させるか、若しくは前記 $[\text{A}']$ 及び／又は $[\text{C}']$ と、繰返し単位 $[\text{B}]$ を誘導するモノマー $[\text{B}']$



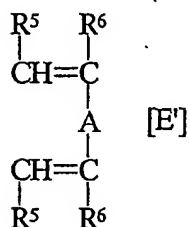
- 5 (式中、 R^1 、 R^2 、 X 及び q は前記と同じ。) 及び／又は $[\text{D}]$ を誘導するモノマー $[\text{D}']$



(式中、 R^3 及び R^4 は前記と同じ。) とを重合させることにより、一般式 $[1]$ で示される本発明に係るポリオレフィンが得られる。

- 10 また、本発明に係るポリオレフィンのうち、架橋型のものを得るには、分子内に重合性二重結合及び第1級アミノ基、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ 、 $-\text{NR} \cdot \text{R}' \cdot \text{R}''^+$ (R 、 R' 及び R'' は前記と同じ。) 又はスルホン酸基とを有するモノマーと、分子内に重合性二重結合を2つ以上有し且つアミノ基と反応性を有する基(例えば水酸基、カルボキシル基等)を含有しない
- 15 モノマーとを重合させればよい。

即ち、一般式 $[2]$ に於いて繰返し単位 $[\text{A}]$ を誘導する上記モノマー $[\text{A}']$ 及び／又は $[\text{C}]$ を誘導する上記モノマー $[\text{C}']$ と、繰返し単位 $[\text{E}]$ を誘導するモノマー $[\text{E}']$



(式中、 R^5 、 R^6 及び A は前記と同じ。) とを重合させるか、若しくは
 [A'] 及び／又は [C'] と、[E'] と、繰返し単位 [B] を誘導す
 るモノマー [B'] 及び／又は [D] を誘導するモノマー [D'] とを重
 合させることにより、一般式 [2] で示される本発明の架橋型ポリオレ
 5 フィンが得られる。

一般式 [E'] で示されるモノマーの好ましい具体例としては、例えば
 ブタジエン、イソプレン、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、
 アリルアクリレート、アリルメタクリレート、エチレンジアクリレート、
 エチレンジメタクリレート、1,4-ブタンジオールアクリレート、1,6-ヘ
 10 キサンジオールアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、
 1,3-ブタンジオールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタ
 クリレート、N,N'-メチレン-ビス(アクリルアミド)、ジビニルベンゼン
 等が挙げられる。

一般式 [2] で示される本発明の架橋型ポリオレフィン、一般式 [1]
 15 で示される本発明の未架橋型ポリオレフィンと、例えば脂肪族ジカルボ
 ン酸、芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸とを、該未架橋型ポリオレ
 フィンの有する第1級アミノ基、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ 又は $-\text{NRR}'\text{R}''$
 + (但し、 R 、 R' 及び R'' は前記と同じ。) がある程度残存するように脱
 水縮合反応させることによっても得ることが出来る。

20 上記脱水縮合反応は、自体公知の方法に従って行えばよい。

また、本発明の担体を構成するポリオレフィンの中でも、本発明に係

る第3級アミノ基、本発明に係る第4級アンモニウム基又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィン、その構造が一般にイオン交換樹脂として広く使用されているものと同様なものも含んでいるため、市販のイオン交換樹脂をそのまま担体として使用することもできる。
5

また、[A'] 及び/又は [C'] のM及び/又はM' の部分が、例えば塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン原子である化合物を [A'] 及び/又は [C'] の代わりに用いる以外は上記と同様に重合して得られたポリマーに、アンモニア、 NH_2R (Rは前記と同じ。) で示される第1
10 アミン、 $\text{NHR R}'$ (R及びR'は前記と同じ。) で示される第2アミン、 $\text{NRR}'\text{R}''$ (R、R'及びR''は前記と同じ。) で示される第3アミン、例えば Na_2SO_3 、 NaHSO_3 等の亜硫酸塩を作用させることによって本発明の四酸化オスミウム担持用担体が製造できる。

本発明の四酸化オスミウム担持用担体 (以下、本発明の担体と略記する。) に四酸化オスミウムを担持させるには、例えば下記のようにすればよい。
15

第1級アミノ基又は NHR (Rは前記と同じ。) で示される基を含有する基が結合しているポリオレフィンに四酸化オスミウムを担持させるには、例えば Sharpless, K. B. Tetrahedron Lett. 1990, 31,3003 に記載
20 されている方法に従って本発明の担体と四酸化オスミウムとを反応せればよい。即ち、四酸化オスミウムを適当な有機溶媒に溶解した後、そこに本発明の担体を加えて攪拌反応させ、反応終了後、沈殿物を濾取し、真空乾燥すれば、四酸化オスミウムが本発明の担体の第1級アミノ基又は NHR 部分に担持された化合物が得られる。

25 本発明に係る第3級アミノ基、第4級アンモニウム基又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンに四酸化オスミウムを担

持させるには、例えば四酸化オスミウムを水性溶媒に溶解した後、そこに本発明の担体を加えて攪拌反応させ、反応終了後、沈殿物を濾取し、真空乾燥すれば、四酸化オスミウムが本発明の担体の $-NR R'$ 、 $-NR R' R''^+$ （但し、 R 、 R' 及び R'' は前記と同じ。）又はスルホン酸基部分

5 に担持された化合物が得られる。

四酸化オスミウムを担体に担持させる際に使用される有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、イソブタノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*sec*-ブタノール等のアルコール類、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、

10 例えばジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、例えばジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、例えばアセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類、例えば *n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類等が挙げられる。

15 有機溶媒の使用量は、本発明の担体に対して通常1～100、好ましくは2～20倍重量である。

また、水性溶媒とは、水のみでも、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール類、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、

20 例えばアセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類、テトラヒドロフラン等の水溶性有機溶媒が、水に通常0～50%、好ましくは0～30%程度混入しているものでもよい。

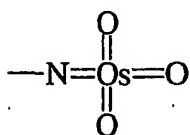
本発明の担体の使用量は、担体中の第1級アミノ基、 $-NR R'$ 、 $-NR R' R''^+$ （但し、 R 、 R' 及び R'' は前記と同じ。）又はスルホン酸基が

25 四酸化オスミウムに対して通常0.5～10倍モル、好ましくは1～2倍モルとなるように適宜設定される。

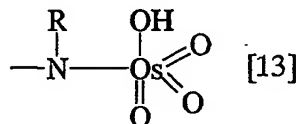
反応温度は、通常 0 ～ 100℃、好ましくは 10 ～ 30℃である。

反応時間は、通常 1 分～ 24 時間、好ましくは 3 ～ 60 分、更に好ましくは 10 ～ 30 分である。

本発明の担体と四酸化オスミウムとがどのような構造で結合しているかは明らかではないが、例えば本発明の担体が第 1 級アミノ基を含有する場合は、



の様に結合し、担体が第 2 級アミノ基を含有する場合は、一般式 [13]



(式中、R は前記と同じ。)で示される様に結合することによって、四酸化オスミウムが本発明の担体に効率よく担持されると推定される。

10 尚、四酸化オスミウムが上記した如き機構で本発明の担体に担持されると推定されるため、当該担体に含まれる第 1 級アミノ基、本発明に係る第 2 級アミノ基、第 3 級アミノ基、第 4 級アンモニウム基又はスルホン酸基の量を調節することによって、当該担体への四酸化オスミウムの担持量を調節することも可能である。

15 斯くして、本発明の担体に容易に担持された四酸化オスミウム（以下、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムと略記することがある。）が得られる。

本発明のポリマー担持四酸化オスミウムは、種々の反応触媒として有用であるだけでなく、四酸化オスミウム自体の作用が長期間安定して発揮され、しかも優れた耐久性及び耐溶剤性を有していることから、多数

回繰り返して使用してもその活性が低下することはない。

更に、四酸化オスミウム自体は毒性の面で取り扱いが容易ではないが、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムは、四酸化オスミウムが本発明の担体に担持されていることから、毒性等に格別の配慮をすることなく
5 容易に取り扱うことができる。即ち、毒性が高く且つ昇華性を有する四酸化オスミウムを、本発明の担体に担持させることによって、四酸化オスミウム自体の活性をそのままに、安全に長期間保存し、且つ使用することが可能となる。

本発明の第1級アミノ基又は第2級アミノ基を有するポリオレフィン
10 を含んで成る担体は、四酸化オスミウムのマイクロカプセル化に従来用いられていた芳香族複素環或いは脂肪族複素環系ポリマー等と比べ、四酸化オスミウムを担持する量が格段に多いことから、このような担体に担持された本発明の四酸化オスミウムの触媒活性も従来のものに比べ極めて優れている。

15 また、本発明に係る第3級アミノ基、本発明に係る第4級アンモニウム基又はスルホン酸基を有するポリオレフィンを含んで成る担体の中には、有機溶媒より水性溶媒を用いることでより多くの四酸化オスミウムを担持させることが可能となるものもあり、このようなものは、特に水性溶媒中で用いる触媒として好ましい。

20 尚、今日では、有機溶媒の使用は、大気や地下水等の汚染原因の一つと考えられており、特に揮発性の高い有機溶媒は引火し易く、その使用には火災発生の危険性を伴う。また、有機溶媒の中には発ガン性物質であるものが少なくないことや大気中に放出された有機溶媒によるオゾン層破壊の結果、地上に届く紫外線量が増加すること等から、有機溶媒使
25 用による人体への影響も懸念されている。

従って、本発明の如く、水性溶媒中に於いて、担体に四酸化オスミウ

ムを担持させて酸化触媒を得ることは、作業環境の安全性や自然環境保護等の観点、更には安価な水を主溶媒とすることから、触媒製造のコスト面においても、工業的に極めて有用である。

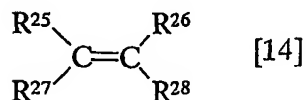
上記した如き優れた特徴を有することから、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムは、種々の化学反応の触媒として工業的に有利に使用することが出来る。中でも、反応性二重結合を有する化合物をジオール化する際の酸化触媒として特に有効に利用し得る。

本発明のポリマー担持四酸化オスミウム（以下、本発明の酸化触媒と略記することがある。）の作用によって反応活性を有する二重結合部分が解裂し、2つの水酸基が導入されることによりジオール化合物が形成される。

反応性二重結合を有する化合物としては、反応性二重結合を有するものであれば如何なるものでもよく、例えばオレフィン、ジエン化合物、不飽和環式炭化水素化合物はもちろんのこと分子内に反応性二重結合を1個以上有するものであれば、高分子化合物でも、如何なる官能基又は／及び芳香環を置換基として有しているものでもよい。

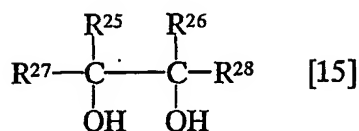
反応性二重結合を有する化合物の一例としてオレフィンを取り上げ、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムを酸化触媒とした該オレフィンのジオール化を以下に説明する。

例えば、一般式〔14〕



（式中、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} は夫々独立して水素原子、アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表す。）で示されるオレフィン化合物を適当な溶媒に混合し、そこに本発明のポリマー担持四酸化オ

スミウム及び要すれば共酸化剤を加えて反応させることにより、下記一般式 [15]



(式中、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{28}$ は前記と同じ。) で示されるジオール化合物が得られる。

- 5 一般式 [14] 及び [15] に於いて、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{28}$ で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数1以上、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~6のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、tert-ヘプチル基、n-オクチル基、sec-オクチル基、tert-オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ドコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘプタコシル基、トリアコンチル基、ドトリアコンチル基、ヘキサコンチル基、オクタコンチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノニル基、シクロイコシル基等が挙げられ
- 10
- 15
- 20

る。

アリール基としては、通常炭素数 6 ～ 14 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニレン基、ナフチレン基、アントラセンジイル基、フェナントラセンジイル基等が挙げられる。

- 5 アラルキル基としては、通常炭素数 7 ～ 10 のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等が挙げられる。

- 反応溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、
10 tert-ブタノール等のアルコール類、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、例えばアセトニトリル、ブチロニトリル等のニトリル類、テトラヒドロフラン等の水溶性有機溶媒、水等が挙げられ、それらは単独で用いても、二種以上適宜組み合わせて用いてもよく、中でも水と水溶性有機溶媒一種以上の組み合わせが好ましい。水と水溶性有機溶
15 媒を組み合わせて使用する場合、水溶性有機溶媒に対する水の割合は、通常 1 ～ 80 %、好ましくは 1 ～ 50 %、より好ましくは 10 ～ 50 %、更に好ましくは 10 ～ 30 % である。

反応溶媒の使用量は、原料オレフィンに対して通常 1 ～ 50 倍重量、好ましくは 1 ～ 20 倍重量、より好ましくは 3 ～ 15 重量である。

- 20 要すれば用いられる共酸化剤としては、例えば 4-メチルモルホリン-N-オキシド、トリメチルアミン-N-オキシド、トリエチルアミン-N-オキシド、ピリジン-N-オキシド、 α -ピコリン-N-オキシド、 β -ピコリン-N-オキシド、 γ -ピコリン-N-オキシド等の N-オキシド類、例えば過酸化水素、tert-ブチルヒドロパーオキシド、アセチルヒドロパーオキシド、tert-
25 ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーアセテート、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピ

ルカーボネート、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、メタクロロ過安息香酸等の過酸化物、例えば次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸アンモニウム等の次亜塩素酸塩、フェリシアン化カリウム、酸素等が挙げられる。

- 5 共酸化剤の使用量は、原料オレフィンに対して通常 1 ～ 10 当量、好ましくは 1 ～ 5 当量、より好ましくは 1 ～ 3.5 当量、更に好ましくは 1 ～ 3 当量、更により好ましくは 1 ～ 1.5 当量、特に好ましくは 1 ～ 1.1 当量である。

- 反応時間は、通常 1 分～48 時間、好ましくは 1 分～36 時間、より
10 好ましくは 10 分～24 時間、更に好ましくは 10 分～16 時間である。

反応温度は、通常 -10 ～ 100℃、好ましくは 0 ～ 60℃、より好ましくは 10 ～ 60℃である。

- また、特に上記一般式 [14] で示されるオレフィンが、反応性二重結合部分を中心に R^{25} と R^{27} 、及び R^{27} と R^{29} とが夫々互いに
15 異なる基である非対称オレフィン或いはトランス体の対称オレフィンである場合、不斉配位子の共存化に上記の反応を行えば不斉酸化反応が起こり、対応するジオール化合物が高立体選択性を持って製造される。

- 不斉配位子としては、例えば 1,4-ビス(9-o-ジヒドロキニジン)フタラジン、1,4-ビス(9-o-ジヒドロキニジン)アントラキノン、6,4-ビス(9-o-ジヒ
20 ドロキニジン)2,5-ジフェニルピリミジン、ジヒドロキニジン、ジヒドロシンコニジン、1,4-ビス(9-o-ジヒドロキニン)フタラジン、1,4-ビス(9-o-ジヒドロキニン)アントラキノン、6,4-ビス(9-o-ジヒドロキニン)2,5-ジフェニルピリミジン、ジヒドロキニン、ジヒドロシンコニン等が挙げられる。

- 25 不斉配位子の使用量は、通常オレフィンに対して 0.001 ～ 0.3 倍モル、好ましくは 0.01 ～ 0.05 倍モルである。

即ち、例えばオレフィンを該オレフィンに対して約 15 倍重量のアセトニトリル-水 (5 / 1) の溶媒に混合し、そこに本発明のポリマー担持四酸化オスミウムをその中に存在する四酸化オスミウムがオレフィンの 5 mol % になるよう添加し、更に N-メチルモルホリンオキシドをオレフィンに対して 1.1 当量添加した後、室温で約 16 時間攪拌反応させ、反応終了後、濾過してポリマー担持四酸化オスミウムを除いた後、反応液を濃縮し、必要に応じて精製して、対応するジオール化合物が得られる。

不斉ジオール化反応の場合には基質を後で滴下する方が不斉収率の点から好ましい。即ち、例えばオレフィンに対して約 15 倍重量のアセトニトリル-水 (5 / 1) の溶媒に、その中に存在する四酸化オスミウム及び不斉配位子が夫々 5 mol % となるように本発明のポリマー担持四酸化オスミウム及び不斉配位子を添加し、更に N-メチルモルホリンオキシドをオレフィンに対して 1.1 当量添加した後、オレフィンを室温で約 24 時間反応させ、反応終了後、濾過してポリマー担持四酸化オスミウムを除いた後、反応液を濃縮し、必要に応じて精製して、対応するジオール化合物が得られる。

また、先にも述べたように、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムを触媒とする反応の終了後、反応液の残渣から本発明のポリマー担持四酸化オスミウムを濾取、乾燥して単離すれば、その活性が低下することなく反応触媒として繰り返し使用することが出来る。

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何等限定されるものではない。

実施例

25 実施例 1. 本発明のポリマー担持四酸化オスミウム

四酸化オスミウム 1.0g (3.9mmol) のメタノール 10mL 溶液に室温で

攪拌しながらアミノメチル化ポリスチレン樹脂[1%ジビニルベンゼン(DVB)架橋、アミノ基 1.2mmol/g 含有:nova-biochem 社製]5g を添加し、同温度で15分間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーをメタノールで洗浄し、室温で12時間真空乾燥して、黒色粉末のポリマー担持

5 四酸化オスミウム 5.97g を得た。四酸化オスミウムの含有量は 16.3% であった。

実施例 2. 本発明の四酸化オスミウム担持用担体の合成

メリフィールド樹脂[1%DVB 架橋、クロロメチル基 1.5mmol/g 含有:nova-biochem 社製]5g にジメチルホルムアミド 50mL 及び n-プロピル

10 アミン 20mL を加えて、80℃で8時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーをジクロロメタンで洗浄し、12時間真空乾燥して、白色粉末の第二級アミンポリマー(N-n-プロピルアミノメチル基含有) 5.16g を得た。

実施例 3. 本発明のポリマー担持四酸化オスミウムの合成

15 四酸化オスミウム 1.0g (3.9mmol) のメタノール 10mL 溶液に室温で攪拌しながら実施例 2 で得られたポリマー 5g を添加し、同温度で15分間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーをメタノールで洗浄し、室温で12時間真空乾燥して、黒色粉末のポリマー担持四酸化オスミウム 6.0g を得た。四酸化オスミウムの含有量は 16.7% であった。

20 実施例 4. 本発明のポリマー担持四酸化オスミウムの合成

四酸化オスミウム 1.0g (3.9mmol) のメタノール 10mL 溶液に室温で攪拌しながらトリス-(2-アミノエチル)-アミンポリスチレン樹脂[1%DVB 架橋、アミノ基として 4.4mmol/g 含有:nova-biochem 社商品名({2

25 ビス(2-アミノエチル)アミノエチル}アミノメチル基含有)]5g を添加し、同温度で15分間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーをメタノールで洗浄し、室温で12時間真空乾燥して、黒色粉末のポリマー

担持四酸化オスミウム 6.0g を得た。四酸化オスミウムの含有量は 16.7% であった。

実施例 5. 本発明のポリマー担持四酸化オスミウムの合成

四酸化オスミウム 1.0g (3.9mmol) のメタノール 10mL 溶液に室温で
5 攪拌しながらアミノメチル化ポリエチレングリコールグラフトポリスチ
レン樹脂[1% DVB 架橋、アミノ基として 0.3mmol/g 含有:nova-biochem
社製] 5 g を添加し、同温度で 15 分間攪拌反応させた。反応終了後、ポ
リマーをメタノールで洗浄し、室温で 12 時間真空乾燥して、黒色粉末
のポリマー担持四酸化オスミウム 5.35g を得た。四酸化オスミウムの含
10 有量は 6.5% であった。

実施例 6. 本発明のポリマー担持四酸化オスミウム

四酸化オスミウム 0.5g (2mmol) の水 50mL 溶液に室温で攪拌しながら
陰イオン交換樹脂[商品名:IRA67、ジメチルアミノ基含有:オルガノ
社製] 5 g を添加し、同温度で 12 時間攪拌反応させた。反応終了後、ポ
15 リマーをメタノールで洗浄し、室温で 12 時間真空乾燥して、黒色粉末
のポリマー担持四酸化オスミウム 5.45g を得た。四酸化オスミウムの含
有量は、8.2% であった。

実施例 7. 本発明のポリマー担持四酸化オスミウム

四酸化オスミウム 0.5g (2mmol) の水 50mL 溶液に室温で攪拌しながら
20 ら陰イオン交換樹脂[商品名:IRA910CT Cl、 $-N^+(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)Cl^-$
基含有:オルガノ社製] 5 g を添加し、同温度で 12 時間攪拌反応させた。
反応終了後、ポリマーをメタノールで洗浄し、室温で 12 時間真空乾燥
して、黒色粉末のポリマー担持四酸化オスミウム 5.3g を得た。四酸化オ
スミウムの含有量は 5.7% であった。

25 実施例 8. 本発明のポリマー担持四酸化オスミウム

四酸化オスミウム 0.5g (2mmol) の水 50mL 溶液に室温で攪拌しながら

ら陽イオン交換樹脂[商品名:IR120B Na、8%DVB架橋、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基含有：オルガノ社製] 5 g を添加し、同温度で 1 2 時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーをメタノールで洗浄し、室温で 1 2 時間真空乾燥して、黒色粉末のポリマー担持四酸化オスミウム 5.32 g を得た。四酸化オスミウムの含有量は 6.4% であった。

実施例 1 及び 3 ～ 8 より明らかなように、四酸化オスミウムは本発明の担体に容易に担持し得ることが分かる。

実施例 9. ジオール化反応.

スチレン 0.80g (7.7mmol)、アセトニトリル 10mL、水 (2mL) を混合し、そこに 4-メチルモルホリン-N-オキシド 1.14g (8.5mmol) 及び実施例 1 で得られた四酸化オスミウム担持アミンポリマー 0.59g (OsO_4 :0.39mmol 相当) を加えて、室温で 3 時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体 0.97g を得た (収率 91.2%)。

実施例 10. ジオール化反応

trans- β -メチルスチレン 0.91g (7.7mmol)、アセトニトリル 10mL、水 2mL を混合し、そこに 4-メチルモルホリン-N-オキシド (1.14g, 8.5mmol) 及び実施例 1 で得られたポリマー担持四酸化オスミウム 0.59g (OsO_4 :0.39mmol 相当) を加えて、室温で 1 時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体 1.05g を得た (収率 90.0%)。

実施例 11. ジオール化反応

α -メチルスチレン 0.91g (7.7mmol)、アセトニトリル 10mL、水 2mL
を混合し、そこに 4-メチルモルホリン-N-オキシド 1.14g (8.5mmol) 及び
実施例 1 で得られたポリマー担持四酸化オスミウム 0.59g
(OsO_4 :0.39mmol 相当)を加えて、室温で 2 時間攪拌反応させた。反
5 応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃
縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシ
ウムで乾燥した後、濃縮し精製して対応するジオール体 1.17g を得た(収
率 100%)。

実施例 12. ジオール化反応

10 trans-スチルベン 1.57g (8.7mmol)、アセトニトリル 10mL、水 2mL
を混合し、そこに 4-メチルモルホリン-N-オキシド 1.29g (9.6mmol) 及び
実施例 1 で得られたポリマー担持四酸化オスミウム 0.67g
(OsO_4 :0.44mmol 相当)を加えて、室温で 16 時間攪拌反応させた。
反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を
15 濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグ
ネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体 1.35g を
得た(収率 85.1%)。

実施例 13. ジオール化反応

cis-スチルベン 1.39g (7.7mmol)、アセトニトリル 10mL、水 2mL を
20 混合し、そこに 4-メチルモルホリン-N-オキシド 1.14g (8.5mmol) 及び
実施例 1 で得られたポリマー担持四酸化オスミウム 0.59g
(OsO_4 :0.39mmol 相当)を加えて、室温で 6 時間攪拌反応させた。反
応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃
縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネ
25 シウムで乾燥した後、濃縮し精製して対応するジオール体 1.22g を得た
(収率 74.0%)。

実施例 14. ジオール化反応

trans- β -メチルスチレン 1g (8.5mmol)、t-ブタノール 20mL 及び水 20mL を混合し、そこにフェリシアン化カリウム 8.36g、炭酸カリウム 3.5g 及び実施例 8 で得られたポリマー担持四酸化オスミウム 1g (OsO₄:0.25mmol 相当) を加えて、室温で 12 時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し、再結晶して対応するジオール体 1.1g を得た (収率 85.4%)。

10 実施例 15. 不斉ジオール化反応

アセトニトリル 10mL と水 2mL とを混合し、そこに 1,4-ビス(9-o-ジヒドロキニジン)フタラジン 0.30g、N-メチルモルホリンオキシド 1.14g 及び実施例 1 で得られたポリマー担持四酸化オスミウム 0.59g (OsO₄:0.39mmol 相当) を加えて、室温で攪拌しながら trans- β -メチルスチレン 0.91g を 24 時間で滴下反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体 0.94g を得た (収率 80.0%、光学収率 90.0%ee)。

20 実施例 16. 不斉ジオール化反応

アセトニトリル 10mL と水 2mL とを混合し、そこに 1,4-ビス(9-o-ジヒドロキニジン)アントラキノ 0.33g、N-メチルモルホリンオキシド 1.14g 及び実施例 1 で得られたポリマー担持四酸化オスミウム 0.59g (OsO₄:0.39mmol 相当) を加えて、室温で攪拌しながら trans- β -メチルスチレン 0.91g を 24 時間で滴下反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチ

ルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体 1.01g を得た（収率 86.5%、光学収率 87.3%ee）。

実施例 17. 不斉ジオール化反応

- 5 アセトニトリル 10mL と水 2mL とを混合し、そこに 1,4-ビス(9-o-ジヒドロキニジン)2,5-ジフェニルピリミジン 0.34g、N-メチルモルホリンオキシド 1.14g 及び実施例 1 で得られたポリマー担持四酸化オスミウム 0.59g (OsO_4 :0.39mmol 相当) を加えて、室温で攪拌しながら trans- β -メチルスチレン 0.91g を 24 時間で滴下反応させた。反応終了後、ポリ
- 10 マーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体 0.99g を得た（収率 84.8%、光学収率 75.8%ee）。

実施例 18. 不斉ジオール化反応

- 15 アセトニトリル 10mL と水 2mL とを混合し、そこに 1,4-ビス(9-o-ジヒドロキニン)アントラキノ 0.33g、N-メチルモルホリンオキシド 1.14g 及び実施例 1 で得られたポリマー担持四酸化オスミウム 0.59g (OsO_4 :0.39mmol 相当) を加えて、室温で攪拌しながら trans- β -メチルスチレン 0.91g を 24 時間で滴下反応させた。反応終了後、ポリマー
- 20 を濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体 1.07g を得た（収率 91.2%、光学収率 88.6%ee）。

実施例 19. 不斉ジオール化反応

- 25 アセトニトリル 10mL と水 2mL とを混合し、そこに 1,4-ビス(9-o-ジヒドロキニン)アントラキノ 0.33g、N-メチルモルホリンオキシド

1.14g 及び実施例 1 で得られたポリマー担持四酸化オスミウム 0.59g (OsO₄:0.39mmol 相当) を加えて、室温で攪拌しながら α -メチルスチレン 0.91g を 24 時間で滴下反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、メタノールで洗浄した。濾液を濃縮した後、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮し再結晶して対応するジオール体 0.90g を得た (収率 77.4%、光学収率 68.8%ee)。

実施例 20.

trans- β -メチルスチレン 0.91g (7.7mmol)、アセトニトリル 10mL、水 2mL を混合し、そこに 4-メチルモルホリン-N-オキシド 1.14g (8.5mmol) 及び実施例 1 で得られたポリマー担持四酸化オスミウム 0.59g (OsO₄:0.39mmol 相当) を加えて、室温で 1 時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、母液をメタノールで正確に 100mL に調製した。得られた溶液を高速液体クロマトグラフィで分析し、反応率を求めた。濾取したポリマーはメタノールで洗浄後、真空乾燥して再度同反応に使用した。この様にして本発明のポリマー担持四酸化オスミウムを触媒として繰り返して 6 回使用し、各反応毎に反応率を求めた。結果を表 1 に示す。

実施例 21.

trans-スチルベン 1.57g (8.7mmol)、アセトニトリル 10mL、水 2mL を混合し、そこに 4-メチルモルホリン-N-オキシド 1.29g (9.6mmol) 及び実施例 1 で得られたポリマー担持四酸化オスミウム 0.67g (OsO₄:0.44mmol 相当) を加えて、室温で 16 時間攪拌反応させた。反応終了後、ポリマーを濾過して除き、母液をメタノールで正確に 100mL に調製した。得られた溶液を高速液体クロマトグラフィで分析し、反応率を求めた。濾取したポリマーはメタノールで洗浄後、真空乾燥し

て再度同反応に使用した。この様にして本発明のポリマー担持四酸化オスミウムを触媒として繰り返して6回使用し、各反応毎に反応率を求めた。結果を表1に併せて示す。

表 1

触媒の使用回数	1	2	3	4	5	6
実施例 20 の 反 応 率 (%)	90	89	90	91	92	92
実施例 21 の 反 応 率 (%)	83	86	82	85	84	89

- 5 表1より明らかな如く、触媒を繰り返し使用して反応を行っても反応率は低下しておらず、このことから本発明のポリマー担持四酸化オスミウムの触媒としての活性は、繰り返しの使用によっても低下し難いことが分かる。

10. 産業上の利用の可能性

- 本発明は、より工業的に製造し得る、耐溶剤性や耐熱性に優れ、繰り返しの使用によってもその活性が低下し難く、且つ取り扱いの容易な触媒活性物質を提供するものであり、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムは、四酸化オスミウムが担体に担持されているため、長期間安全に保存出来、またその毒性等に格別の配慮をすることなく取り扱うことが出来、且つ四酸化オスミウム自体の作用が長期間安定して発揮され、しかも優れた耐久性及び耐溶剤性を有していることから、多数回繰り返し使用してもその活性が低下し難く、様々な反応の触媒として非常に有用である。この様な優れた特徴を有することから、本発明のポリマー担持四酸化オスミウムは、工業的な有用な酸化触媒として、例えば反応性二重結合を有する化合物のジオール化等種々の化学反応に使用することが出来る。

請 求 の 範 囲

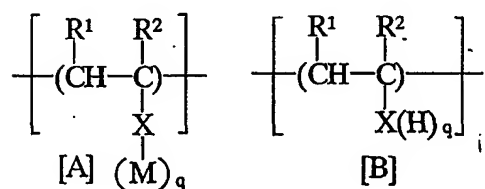
1. イオン交換基を含む基を有するポリオレフィンに担持された四酸化オスミウム。
2. イオン交換基が、第1級アミノ基、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ 、 $-NRR$
5 $'R''^+$ （但し、 R 、 R' 及び R'' は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）で示される基又はスルホン酸基である請求項1に記載の四酸化オスミウム。
3. イオン交換基が、第1級アミノ基又は $-NHR$ （但し、 R はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）で示される基である請求項
10 1に記載の四酸化オスミウム。
4. イオン交換基が、 $-NRR'$ 又は $-NRR'R''^+$ （但し、 R 、 R' 及び
 R'' は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）
で示される基である請求項1に記載の四酸化オスミウム。
5. イオン交換基がスルホン酸基である請求項1に記載の四酸化オスミ
15 ウム。
6. イオン交換基を含む基が、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～20000で2～6価の炭化水素基である請求項1に記載の四酸化オスミウム。
- 20 7. ポリオレフィンが、芳香族オレフィン系繰返し単位及び／又は脂肪族ポリオレフィン系繰返し単位を含んで成るものである請求項1に記載の四酸化オスミウム。
8. ポリオレフィンが、架橋型ポリオレフィンである請求項1に記載の四酸化オスミウム。
- 25 9. ポリオレフィンが、芳香族オレフィン系繰返し単位及び／又は脂肪族ポリオレフィン系繰返し単位を含んで成る架橋型ポリオレフィン

である請求項 1 に記載の四酸化オスミウム。

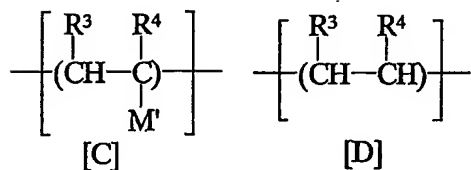
10. ポリオレフィンが、分子中にエーテル結合、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい、アルキレン基、アリーレン基又は該アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせる基で架橋されているもの

5 である請求項 1 に記載の四酸化オスミウム。

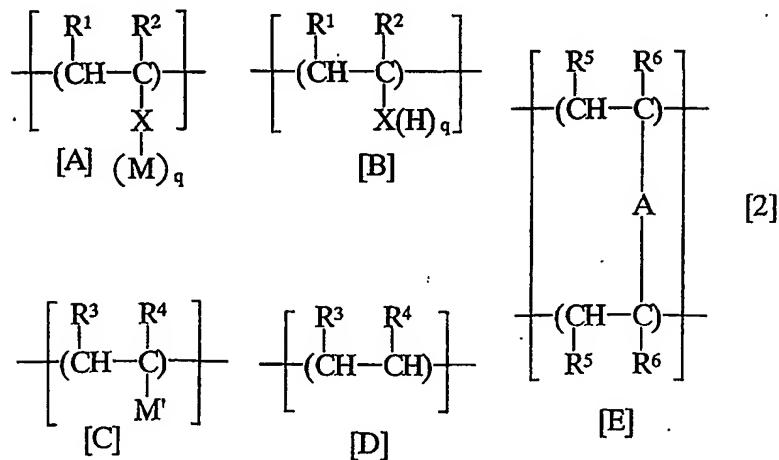
11. 一般式 [1]



[1]



又は一般式 [2]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は夫々独立して水素原子又はアルキル基を表し、 M 及び M' は夫々独立して第 1 級アミノ基、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ 、 $-\text{NR}$ 、

R'R"⁺ {但し、R、R'及びR"は夫々独立してアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表す。} 又はスルホン酸基を表し、Xは親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～20000
 5 で2～6価の炭化水素基を表し、qは1～5の整数を表し、Aは結合手又は分子内にエステル結合、アミド結合或いはエーテル結合を有していてもよい、アルキレン基、アリーレン基又は前記アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせる2価の炭化水素基を表し、一般式〔1〕に於ける〔A〕、〔B〕、〔C〕及び〔D〕、又は一般式〔2〕に於ける〔A〕、
 10 〔B〕、〔C〕、〔D〕及び〔E〕で示される構造単位は任意の数及び順序で結合していることを意味する。但し、〔A〕及び／又は〔C〕を必ず含むものとする。)で示される繰り返し単位を有するポリオレフィンに担持された四酸化オスミウム。

12. 一般式〔1〕に於いて、全ての繰り返し単位数に対する〔A〕及び〔C〕で示される繰り返し単位数の割合が0.0099～100モル%である請求項11に記載の四酸化オスミウム。

13. 一般式〔2〕に於いて、全ての繰り返し単位数に対する〔A〕及び〔C〕で示される繰り返し単位数の割合が1～99.9モル%である請求項11に記載の四酸化オスミウム。

20 14. 一般式〔2〕に於いて、全ての繰り返し単位数に対する〔E〕で示される繰り返し単位の割合が0.1～40モル%である請求項11に記載の四酸化オスミウム。

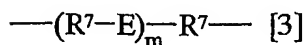
15. 一般式〔1〕及び〔2〕に於いて、Xで示される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数1～20000
 25 で2～6価の炭化水素基が、アルキル基、アリアル基又はアラルキル基

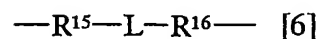
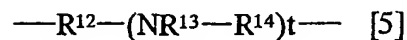
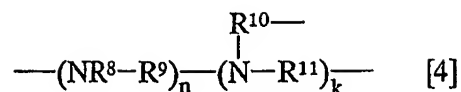
である請求項 11 に記載の四酸化オスミウム。

16. 一般式 [1] 及び [2] に於いて、X で示される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 20000 で 2 ～ 6 価の炭化水素基が有していてもよい親水性を示す基が、水酸基、カルボキシル基又はアミノ基である請求項 11 に記載の四酸化オスミウム。

17. X で示される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 20000 で 2 ～ 6 価の炭化水素基が含んでいてもよいヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子が、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NHR'''$ （式中、 R''' はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。）、 $-N=$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、又は $-S(=O)-NH-$ の形で該炭化水素基中に存在する請求項 11 に記載の四酸化オスミウム。

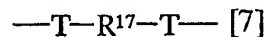
18. 一般式 [1] 及び [2] に於いて、X で示される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 20000 で 2 ～ 6 価の炭化水素基が、フェニレン基又は下記一般式 [3]、[4]、[5] 又は [6] で示されるものである請求項 11 に記載の四酸化オスミウム。

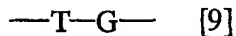
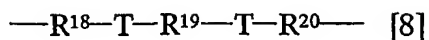




(式中、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{14} は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、 R^8 及び R^{13} は水
 5 素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R^{10} 、 R^{15} 及び R^{16} は結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、 E は酸素原子又は硫黄原子を表し、 L は ---C(=O)---NH--- 、 ---S(=O)---NH--- 、 ---C(=O)--- 又は ---S(=O)--- を表し、 m 及び t は自然数を表し、 n 及び k は夫々独立して 0 又は自然数を
 10 表す。但し n と k とが共に 0 である場合を除く。)

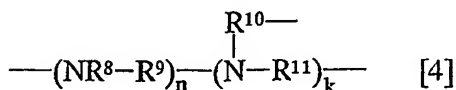
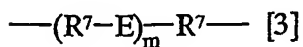
19. 一般式 [2] に於いて、 A で示される分子中にエステル結合、アミド結合或いはエーテル結合を有していてもよいアルキレン基、アリーレン基又は前記アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせる 2 価の炭化水素基が、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、フェニレン基又は下記
 15 一般式 [7]、[8] 又は [9] で示されるものである請求項 11 に記載の四酸化オスミウム。

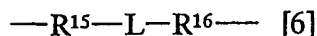
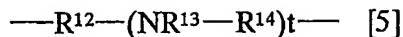




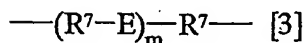
- (式中、 $R^{17} \sim R^{20}$ は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる 2 価の炭化水素基を表し、G は結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアルキレン基とアリーレン基とが組み合わされてなる 2 価の炭化水素基を表し、T はエステル結合、アミド結合又はエーテル結合を表す。)

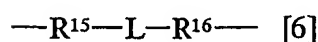
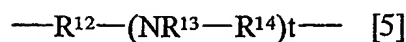
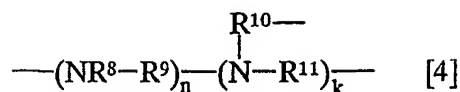
20. 一般式 [1] 及び [2] に於いて、X で示される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 20000 で 2 ～ 6 価の炭化水素基が、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基又は下記一般式 [3]、[4]、[5] 又は [6] で示される基であり、M 及び M' が、夫々独立して第 1 級アミノ基又は ---NHR (但し、R はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。) である請求項 11 に記載の四酸化オスミウム。





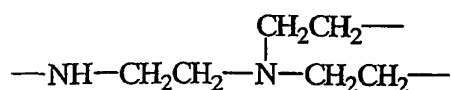
- (式中、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{14} は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、 R^8 及び R^{13} は酸素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R^{10} 、 R^{15} 及び R^{16} は結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、E は酸素原子又は硫黄原子を表し、L は ---C(=O)---NH--- 、 ---S(=O)---NH--- 、 ---C(=O)--- 又は ---S(=O)--- を表し、m 及び t は自然数を表し、n 及び k は夫々独立して 0 又は自然数を表す。但し n と k とが共に 0 である場合を除く。)
- 10 21. 一般式 [1] 及び [2] に於いて、X で示される、親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び／又は窒素原子を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 20000 で 2 ～ 6 価の炭化水素基が、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基又は下記一般式 [3]、[4]、[5] 又は [6] で示される基であり、
- 15 M 及び M' が、 $\text{---NR}^1\text{R}^2$ 、 $\text{---NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。) 又はスルホン酸基である請求項 11 に記載の四酸化オスミウム。





(式中、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{14} は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、 R^8 及び R^{13} は水
5 素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R^{10} 、 R^{15} 及び R^{16} は結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、 E は酸素原子又は硫黄原子を表し、 L は $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 又は $-\text{S}(=\text{O})-$ を表し、 m 及び t は自然数を表し、 n 及び k は夫々独立して 0 又は自然数を表す。但し n と k とが共に 0 である場合を除く。)

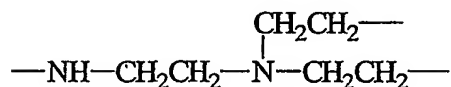
2.2. 一般式 [1] 及び [2] に於いて、 R^1 及び R^3 が水素原子であり、 R^2 及び R^4 が夫々独立して水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基であり、 X が $-(\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{CH}_2-$ (但し、 m は 1~100 の自然数である。)、フェニレン基又は



15 であり、 M 及び M' が第 1 級アミノ基であり、 $q=1$ である請求項 1 に記載の四酸化オスミウム。

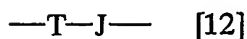
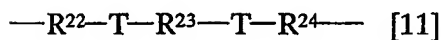
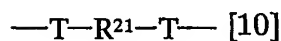
2.3. 一般式 [2] に於いて、 R^1 、 R^3 及び R^5 が水素原子であり、

R^2 、 R^4 及び R^6 が夫々独立して水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基であり、X がフェニレン基又は



であり、M 及び M' が第 1 級アミノ基又は炭素数 1～4 のアルキルアミノ基であり、q = 1 又は 2 であり、A が炭素数 1～8 のアルキレン基、

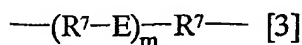
- 5 フェニレン基、下記一般式 [10]、[11] 又は [12] で示される基である請求項 11 に記載の四酸化オスミウム。

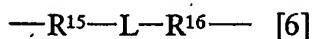
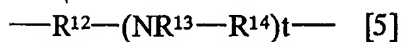
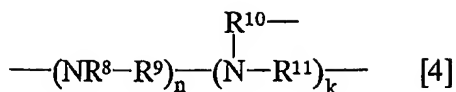


- (式中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は炭素数 2～4 のアルキレン基を表し、T はエ
10 ステル結合、アミド結合又はエーテル結合を表し、J は結合手又は炭素数 1～4 のアルキレン基を表す。)

24. 一般式 [1] 及び [2] に於いて、 R^1 及び R^3 が水素原子であり、 R^2 及び R^4 が夫々独立して水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基であり、X がフェニレン基、下記一般式 [3]、[4]、[5] 又は [6]

- 15 で示されるものであり、





(式中、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{14} は夫々独立してアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、 R^8 及び R^{13} は水
 5 素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R^{10} 、 R^{15} 及び R^{16} は結合手、アルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表し、E は酸素原子又は硫黄原子を表し、L は ---C(=O)---NH--- 、 ---S(=O)---NH--- 、 ---CO--- 又は ---SO--- を表し、m 及び t は自然数を表し、n 及び k は夫々独立して 0 又は自然数を表す。但し n
 10 と k とが共に 0 である場合を除く。)

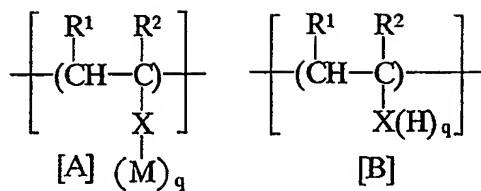
q = 1 であり、M 及び M' がジアルキルアミノ基である請求項 11 に記載の四酸化オスミウム。

2.5. 一般式 [1] 及び [2] に於いて、 R^1 及び R^3 が水素原子であり、 R^2 及び R^4 が夫々独立して水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル
 15 基であり、X がフェニレン基であり、q = 1 であり、M 及び M' がトリアルキルアミノ基である請求項 11 に記載の四酸化オスミウム。

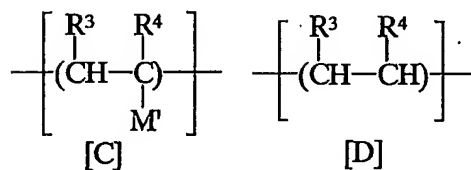
2.6. 一般式 [1] 及び [2] に於いて、 R^1 及び R^3 が水素原子であり、 R^2 及び R^4 が夫々独立して水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基であり、X がフェニレン基であり、q = 1 であり、M 及び M' が夫々

独立してスルホン酸基又はスルホン酸ナトリウム基である請求項 11 に記載の四酸化オスミウム。

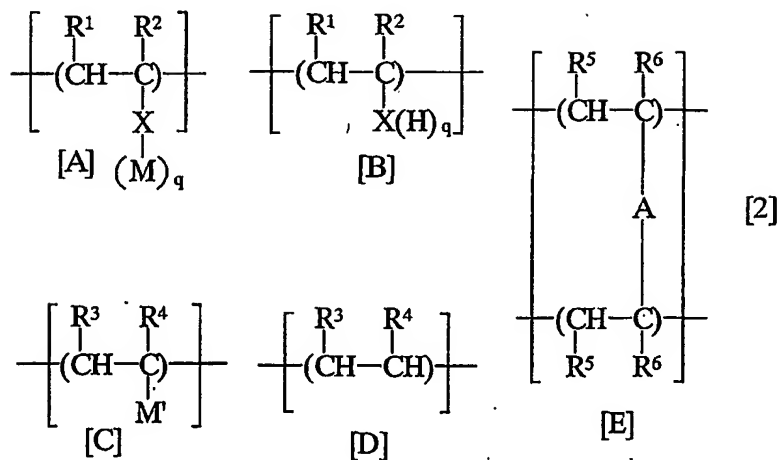
27. アミノメチル基が導入されたフェニル基を有するスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体、N-n-プロピルアミノメチル基が導入された
- 5 フェニル基を有するスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体、トリス-(2-アミノエチル)-アミノ基が導入されたフェニル基を有するスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体又はアミノメチル基が導入されたフェニル基を有するスチレン／ポリエチレングリコール／ジビニルベンゼンのグラフト共重合体に担持された四酸化オスミウム。
- 10 28. N,N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミドとジビニルベンゼンとの共重合体、 $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{Cl}^-$ 基が導入されたフェニル基を有するスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体、スルホン酸基が導入されたフェニル基を有するスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体に担持された四酸化オスミウム。
- 15 29. 第1級アミノ基、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ 、 $-\text{NRR}'\text{R}''^+$ (但し、R、R'及びR''は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンを含んで成る四酸化オスミウム担持用担体。
30. 第1級アミノ基、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ 、 $-\text{NRR}'\text{R}''^+$ (但し、
- 20 R、R'及びR''は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)又はスルホン酸基を含有する基が結合しているポリオレフィンが、下記一般式 [1]



[1]



又は一般式 [2]



(式中、 $R^1 \sim R^6$ は夫々独立して水素原子又はアルキル基を表し、 M 及び M' は夫々独立して第1級アミノ基、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ 、 $-NRR'R''$ {但し、 R 、 R' 及び R'' は夫々独立してアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。} 又はスルホン酸基を表し、 X は親水性を示す基を置換基として有していてもよく分子中にヘテロ原子である酸素原子、硫黄原子及び/又は窒素原子含んでいてもよい炭素数1~20000で2~6個の炭化水素基を表し、 q は通常1~5の整数を表し、 A は結合手又は分子内にエステル結合、アミド結合或いはエーテル結合を有して

いてもよいアルキレン基、アリーレン基又は前記アルキレン基とアリーレン基とを組み合わせる2価の炭化水素基を表し、一般式〔1〕に於ける〔A〕、〔B〕、〔C〕及び〔D〕、又は一般式〔2〕に於ける〔A〕、〔B〕、〔C〕、〔D〕及び〔E〕で示される構造単位が任意の数及び順序で結合していることを意味する。但し、〔A〕及び／又は〔C〕を必ず含むものとする。)で示される繰り返し単位を有するものである請求項29に記載の四酸化オスミウム担持用担体。

31. 請求項29に記載の担体と四酸化オスミウムとを接触させることを特徴とする担持四酸化オスミウムの製造方法。
10. 32. 請求項29に記載の担体に担持させることを特徴とする四酸化オスミウムの保存方法。
33. 請求項29に記載の担体に担持された四酸化オスミウムから成る酸化触媒。
34. 酸化触媒が、オレフィンから対応するジオール化合物を製造するためのものである請求項33に記載の酸化触媒。
15. 35. 請求項33に記載の酸化触媒を作用させることを特徴とする対応するオレフィンのジオール化方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J31/08, 31/10, 32/00, C08F26/02, C07C33/26, 29/48,
C07B53/00//C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J21/00-38/74, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS) : YONSANKAOSUMIUMU*SHOKUBAI* [KOBUNSHI+PORIMA]
(in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	CHOUDARY. B.M. et al., Catalytic Asymmetric Dihydroxylation of Olefins with New Catalysts: The First Example of Heterogenization of OsO ₄ ²⁻ by Ion-Exchange Technique, J. Am. Chem. Soc., 19 September, 2001 (19.09.01), Vol.123, No.37, pages 9220 to 9221	1-35
X	CAINELLI. G. et al., Catalytic Hydroxylation of Olefins by Polymer-Bound Osmium Tetroxide, Synthesis, January, 1989, No.1, pages 45 to 47	1,2,4,6-10, 11-19,21,27, 29-35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 May, 2002 (08.05.02)

Date of mailing of the international search report

21 May, 2002 (21.05.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4419490 A (Heyl & Co.), 06 December, 1983 (06.12.83), Description; page 2, column 1, line 66 to column 2, line 6; example 8 & JP 55-47147 A Claims; description; page 4, upper left column, lines 9 to 18; example 8 & EP 8407 A1 & FR 2433369 A & DE 2835943 A & CA 1128933 A	1-31
A	KOBAYASHI S et al., Catalytic Asymmetric Dihydro- xylation of Olefins Using a Recoverable and Reusable Polymer-Supported Osmium Catalyst, J. Am. Chem. Soc., 1999, Vol.121, No.48, pages 11229 to 11230	1-35
A	EP 940170 A2 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. et al.), 08 September, 1999 (08.09.99), Full description & JP 11-314038 A Full description	1-35

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 31/08, 31/10, 32/00, C08F 26/02,
C07C 33/26, 29/48, C07B 53/00// C07B 61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00 - 38/74, C07B 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS) : 四酸化オスミウム*触媒* [高分子+ポリマー]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	CHOUDARY.B.M. et al., Catalytic Asymmetric Dihydroxylation of Olefins with New Catalysts: The First Example of Heterogenization of OsO ₄ ²⁻ by Ion-Exchange Technique, J. Am. Chem. Soc., 2001.09.19, Vol.123, No.37, p.9220-9221	1-35
X	CAINELLI.G. et al., Catalytic Hydroxylation of Olefins by Polymer-Bound Osmium Tetroxide, SYNTHESIS, January 1989, No.1, p.45-47	1, 2, 4, 6-10, 11-19, 21, 27, 29-35

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.05.02

国際調査報告の発送日

21.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区役所関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4419490 A (Heyl & Co.) 1983.12.06, 明細書第2頁第1欄 第66行-第2欄第6行, 実施例8 & JP 55-47147 A, 特許請求の範 囲, 明細書第4頁左上欄第9-18行, 実施例8 & EP 8407 A1 & FR 2433369 A & DE 2835943 A & CA 1128933 A	1-31
A	KOBAYASHI S et al., Catalytic Asymmetric Dihydroxylation of Olefins Using a Recoverable and Reusable Polymer-Supported Osmium Catalyst, J. Am. Chem. Soc., 1999, Vol.121, No.48, p.11229-11230	1-35
A	EP 940170 A2 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. et al.) 1999. 09.08, 明細書全文 & JP 11-314038 A, 明細書全文	1-35